

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 01 March 2001 (01.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/05570	Applicant's or agent's file reference: 100-1024
International filing date: 18 August 2000 (18.08.00)	Priority date: 19 August 1999 (19.08.99)
Applicant: SHIMIZU, Atsushi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
13 November 2000 (13.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PACIFIC COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WATANABE, Junzo
Akasaka Habitation Building
3rd Floor
3-5, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 30 April 2001 (30.04.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 100-1024	
International application No. PCT/JP00/05570	International filing date (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent
<input type="checkbox"/> the common representative		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address
<input type="checkbox"/> the nationality	<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address WATANABE, Junzo Akasaka Habitation Building 3rd Floor 3-5, Akasaka 1-chome Minato-ku Tokyo 107-0052 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The person in Box 2 have now been appointed as a sub-agent and should be added in the record.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YOSHIOKA, Masashi
Akasaka Habitation Building
3rd floor
3-5, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-0052
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 February 2001 (22.02.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 100-1024	
International application No. PCT/JP00/05570	International filing date (day/month/year) 18 August 2000 (18.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant
 ☐ the inventor
 ☐ the agent
 ☐ the common representative

Name and Address ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA 2-6, Dojimahama 1-chome Kita-ku Osaka-shi Osaka 530-8205 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person
 ☒ the name
 ☐ the address
 ☐ the nationality
 ☐ the residence

Name and Address ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA 2-6, Dojimahama 1-chome Kita-ku Osaka-shi Osaka 530-8205 Japan	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 100-1024	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05570	International filing date (day month year) 18 August 2000 (18.08.00)	Priority date (day month year) 19 August 1999 (19.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/48, 18/10, 18/67		
Applicant ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 13 November 2000 (13.11.00)	Date of completion of this report 01 November 2001 (01.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05570

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17)

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/JP 00/05570

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2, 3, 5-8	YES
	Claims	1, 4	NO
Inventive step (IS)	Claims	2, 3, 5-8	YES
	Claims	1, 4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The inventions set forth in Claims 1 and 4

The inventions set forth in Claims 1 and 4 are not novel and do not involve an inventive step, because they are disclosed in D1-D4, cited in the international search report.

D1: JP, 60-149623, A (Toyobo Co., Ltd.), 7 August 1985 (07.08.85); claims

D2: JP, 4-213316, A (Nitta Corporation), 4 August 1992 (04.08.92); claims

D3: JP, 4-8719, A (Mitsui Toatsu Chem., Inc.), 13 January 1992 (13.01.92); claims

D4: JP, 4-351619, A (Kuraray Co., Ltd.), 7 December 1992 (07.12.92); claims



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05570

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day month year)</u>	<u>Filing date (day month year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day month year)</u>
JP 2000-309622 A	07 November 2000 (07.11.2000)	27 April 1999 (27.04.1999)	
[EX]			

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day month year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day month year)</u>



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 100-1024	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/05570	国際出願日 (日.月.年) 18.08.00	優先日 (日.月.年) 19.08.99	
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P, 2000-309622, A (北辰工業株式会社) 7. 11月. 2000 (07. 11. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4
X A	J P, 60-149623, A (東洋紡績株式会社) 7. 8月. 1985 (07. 08. 85) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 00

国際調査報告の発送日 28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 4-213316, A (ニッタ株式会社) 4. 8月. 1992 (04. 08. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	J P, 4-8719, A (三井東圧株式会社) 13. 1月. 1992 (13. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	J P, 4-351619, A (株式会社クラレ) 7. 12月. 1992 (07. 12. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8



PCT

REC'D 16 NOV 2001

WIPO

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

出願人又は代理人 の書類記号 100-1024	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05570	国際出願日 (日.月.年) 18.08.00	優先日 (日.月.年) 19.08.99
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ⁷ C08G18/48、18/10、18/67		
出願人 (氏名又は名称) 旭化成株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.11.00	国際予備審査報告を作成した日 01.11.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 健史 印	4 J 8933
電話番号 03-3581-1101 内線 3495		



I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | | |
|--------------------------|------------|---------|--------|-----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT 19条の規定に基づき補正されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| | 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならないが、本報告に添付する。)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲	2, 3, 5-8	有
請求の範囲	1, 4	無

進歩性(I S)

請求の範囲	2, 3, 5-8	有
請求の範囲	1, 4	無

産業上の利用可能性(I A)

請求の範囲	1-8	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1, 4に係る発明について
請求の範囲1, 4に係る発明は、国際調査報告で引用されたD1-D4に記載されているので、新規性、進歩性を有さない。

D1: J P 60-149623 A (東洋紡績株式会社)
7. 8月. 1985 (07. 08. 85)
特許請求の範囲

D2: J P 4-213316 A (ニッタ株式会社)
4. 8月. 1992 (04. 08. 92)
特許請求の範囲

D3: J P 4-8719 A (三井東圧株式会社)
13. 1月. 1992 (13. 01. 92)
特許請求の範囲

D4: J P 4-351619 A (株式会社クラレ)
7. 12月. 1992 (07. 12. 92)
特許請求の範囲



VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (P C T 規則70. 10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2000-309622 A 「E X」	(07. 11. 00)	(27. 04. 99)	

2. 書面による開示以外の開示 (P C T 規則70. 9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--



国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 1 日 (01.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/14444 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/48, 18/10, 18/67

KAISHA) [JP/JP]: 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島
浜1丁目2番6号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05570

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 18 日 (18.08.2000)

(72) 発明者: および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 清水 敦
(SHIMIZU, Atsushi) [JP/JP]: 〒183-0042 東京都府中市
武蔵台3-14-3-210 Tokyo (JP). 古川睦久 (FURUKAWA,
Mutsuhisa) [JP/JP]: 〒852-8065 長崎県長崎市横尾
3-35-19 Nagasaki (JP). 加藤清雄 (KATO, Kiyoo) [JP/JP]:
〒216-0001 神奈川県川崎市宮前区野川537-10 Kana-
gawa (JP). 朝比奈芳幸 (ASAHI, Yoshiyuki) [JP/JP]:
〒882-0007 宮崎県延岡市桜ヶ丘1-18-4 Miyazaki (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

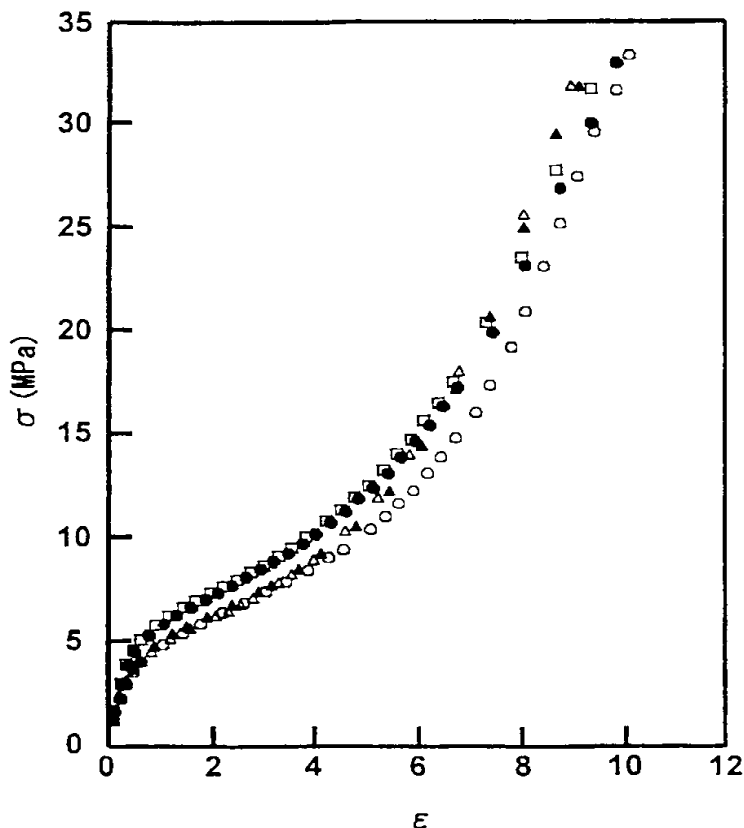
(30) 優先権データ:
特願平11/233017 1999 年 8 月 19 日 (19.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI

[続葉有]

(54) Title: POLYETHER POLYURETHANE

(54) 発明の名称: ポリエーテルポリウレタン



(57) Abstract: A polyether polyurethane obtained from ingredients comprising (A) at least one polyisocyanate having two or more isocyanate groups selected from the group consisting of aromatic polyisocyanates and aliphatic polyisocyanates, (B) a polyoxytetramethylene glycol which has a number-average molecular weight of 500 to 4,000 and a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1.75 or less and in which the content of high-molecular polyoxytetramethylene glycol molecules is 10 wt.% or lower, and (C) at least one chain extender selected from the group consisting of C₂₋₁₀ polyols having two or more hydroxyl groups and C₂₋₁₀ polyamines having two or more amino groups; and an isocyanate-terminated urethane prepolymer obtained from the ingredient (A) and the ingredient (B).

[続葉有]

WO 01/14444 A1



(74) 代理人: 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi): 〒107-0052
東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル
3階 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): DE, JP, KR, US.

(57) 要約:

(A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、(B) 数平均分子量が500-4,000であり、分子量分布(M_w/M_n)が1.75以下であり、高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が10重量%以下であるポリオキシテトラメチレングリコール、及び(C) 2個以上の水酸基を有する炭素数2~10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2~10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンが開示される。さらに、上記成分(A)及び成分(B)からなる末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが開示される。

明 細 書

ポリエーテルポリウレタン

技術分野

本発明は、ポリエーテルポリウレタンに関する。さらに詳細には、本発明は、(A)芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、(B)特定のポリオキシテトラメチレングリコール、及び(C)2個以上の水酸基を有する炭素数2～10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2～10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンに関するものである。本発明のポリエーテルポリウレタンは、従来のポリエーテルポリウレタンよりも高い弾性率を有し、優れた低温弾性特性や高い柔軟性を有することから、従来ポリエーテルポリウレタンが使用されている様々な用途において有利に使用することができる。さらに本発明は、(A)芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、及び(B)特定のポリオキシテトラメチレングリコールを含むウレタンプレポリマーであって、末端イソシア

ネート基を有するウレタンプレポリマーに関するものである。

従来技術

ポリエーテルポリウレタンを製造する場合、その性質を制御するために各種のジオールが利用される。例えば、低分子ジオール類と、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、及びポリカーボネートジオールなどの高分子ジオール類とが組合わされて利用されている。ポリエーテルジオールの具体例としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、及びそれらの変性高分子ジオール等が使用されている。中でも、ポリオキシテトラメチレングリコールは、古くからポリウレタン成型体やポリウレタン弾性繊維のソフトセグメントの成分として使用されている。

ポリエーテルポリウレタンは、ポリイソシアネート、高分子ジオール及び低分子ジオールを主要原料とし、主に高分子ジオールで構成されるソフトセグメントと、主にポリイソシアネートと低分子ジオールで構成されるハードセグメントとからなるブロック共重合体である。ポリエーテルポリウレタンはこの構造によりゴム弾性を発現する。ポリエーテルポリウレタンの化学組成、ブロックの長さ、二次構造及び三次構造は、主にポリイソシアネートと高分子ジオールにより規定され、これらは、ポリエーテルポリウレタンの最終製品の物

性を大きく左右する。特にソフトセグメントの選択は、弾性繊維やポリウレタンエラストマーなどの、高度かつ精細な機械的物性及び粘弾性的物性が必要な用途においては重要な因子である。

従来、高分子ジオールとして用いられているポリオキシテトラメチレングリコールを得るための方法としては、日本国特開昭59-215320号公報（米国特許第4,568,775号及びEP126471号に対応）に記載されている方法が知られており、また日本国特開昭61-123626号公報（米国特許第4,658,065号及びEP158229号に対応）や日本国特開昭59-221326号公報（米国特許第4,568,775号、EP126471に対応）には得られたポリオキシテトラメチレングリコールの分子量分布が記載されている。ポリオキシテトラメチレングリコールからオリゴマーを除去するための方法としては、日本国特開昭61-123629号公報（米国特許第4,677,231号及びEP181621号に対応）に薄膜分子蒸留装置を使用する方法が記載されており、日本国特開昭60-108424号公報には水とアルコール溶剤を用いてオリゴマーを分別する方法が記載されている。また、ポリオキシテトラメチレングリコール中に残存する重合触媒含有量を調整するための方法としては、日本国特開昭61-118420号公報（米国特許第4,677,231号及びEP181621号に対

応) や日本国特開昭 6 1 - 1 1 5 9 3 4 号公報 (米国特許第 4, 6 7 7, 2 3 1 号及び E P 1 8 1 6 2 1 号に対応) 等に記載されている炭化水素又はハロゲン化炭化水素溶媒を添加して触媒を分離させる方法や、日本国特開昭 6 1 - 1 2 3 6 2 9 号公報 (米国特許第 4, 6 7 7, 2 3 1 号及び E P 1 8 1 6 2 1 号に対応) に記載されている吸着剤を用いる方法が知られている。

しかしながら、ポリオキシテトラメチレングリコールの分子量、分子量分布、残存オリゴマー量及び残存重合触媒の含有量は、上述のように、ポリエーテルポリウレタンの品質に重要な因子であると考えられるにも関わらず、従来これらの因子の影響は詳細には知られておらず、またこれらの因子を精細に調整することによりその物性を高度にバランスよく調整したポリエーテルポリウレタン製品はなかった。

ポリエーテルポリウレタンは現在広範な用途に用いられ、今後も多岐にわたる用途にその拡大が期待される重要な材料である。そのため常にその改良や品質の向上が要求されてきたが、なお、各分野でそれぞれ異なった強い改善の要求がある。例えば、ポリエーテルポリウレタンを熱可塑性エラストマーとして使用する場合には、高弾性、低温特性、小さい圧縮永久歪み、実際の商品の感触性及び塗料としての実用上の使い良さなどが求められる。また、軟質フォーム及び硬質フォーム、R I M (Reaction Injection Molding) 製品、

R - R I M (Reinforced Reaction Injection Molding) 製品、塗料、接着剤、バインダー、シーラント、繊維加工材、合成皮革及びその他の広範囲のポリウレタン、並びにポリウレタンウレア製品の分野においても、同様にポリエーテルポリウレタンの物性の改良が求められている。

発明の概要

以上のような情況に鑑み、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。その結果、(A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、(B) 特定の分子量、特定の分子量分布、及び特定の高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量を有する、低粘度でありながらも高い耐熱性を示すポリオキシテトラメチレングリコール、及び

(C) 2個以上の水酸基を有する炭素数2～10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2～10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンは、従来のポリエーテルポリウレタンよりも高い弾性率を有し、優れた低温弾性特性や高い柔軟性を示すことを見出した。本発明はこれらの知見に基づき完成されたものである。

従って、本発明の1つの目的は、高い弾性率を有し、優れ

た低温弾性特性や高い柔軟性を示すポリエーテルポリウレタンを提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、高い弾性率を有し、優れた低温弾性特性や高い柔軟性を示すポリエーテルポリウレタンを得るためのウレタンプレポリマーを提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら行なう以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

添付の図面において：

図 1 は、製造例 1 及び 2 において特定のポリオキシテトラメチレングリコール（以下、屢々「PTMG」という）の製造に使用されるシステムを示す概略図である。

図 2 は製造例 1 で合成した PTMG (A) のクロマトグラムであって、分子量分布を示し、横軸は分子量の対数

(log)、縦軸は全 PTMG 分子の合計重量に対する各分子の重量%であり、破線と横軸との交点は数平均分子量の対数値を表し、斜線部分の面積は数平均分子量の 6 倍以上の分子量を有する PTMG 分子の量を表す。

図 3 は、ポリエーテルポリウレタンの応力-ひずみ関係曲線であり、○は実施例 6 で調製したポリエーテルポリウレタン、△は比較例 8 で調製したポリエーテルポリウレタン、□

は比較例 9 で調製したポリエーテルポリウレタン、●は比較例 10 で調製したポリエーテルポリウレタン、及び▲は比較例 11 で調製したポリエーテルポリウレタンをそれぞれ表す。

図 4 は、ポリエーテルポリウレタンの損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を示し、○は実施例 6 で調製したポリエーテルポリウレタン、△は比較例 8 で調製したポリエーテルポリウレタン、□は比較例 9 で調製したポリエーテルポリウレタン、●は比較例 10 で調製したポリエーテルポリウレタン、及び▲は比較例 11 で調製したポリエーテルポリウレタンをそれぞれ表す。

図 5 は、ポリエーテルポリウレタンの貯蔵弾性率 E' の温度依存性を示し、○は実施例 6 で調製したポリエーテルポリウレタン、△は比較例 8 で調製したポリエーテルポリウレタン、□は比較例 9 で調製したポリエーテルポリウレタン、●は比較例 10 で調製したポリエーテルポリウレタン、及び▲は比較例 11 で調製したポリエーテルポリウレタンをそれぞれ表す。

図 6 (a) ～図 6 (j) は、ポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真であり、図 6 (a) と図 6 (b) は実施例 6 で調製したポリエーテルポリウレタン、図 6 (c) と図 6 (d) は比較例 8 で調製したポリエーテルポリウレタン、図 6 (e) と図 6 (f) は比較例 9 で調製したポリエーテルポリウレタン、図 6 (g) と図 6 (h) は比較例 10 で調製し

たポリエーテルポリウレタン、図 6 (i) と図 6 (j) は比較例 1 1 で調製したポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真であり、図 6 (b) 、図 6 (d) 、図 6 (f) 、図 6 (h) と図 6 (j) は鋭敏色検板を用いた偏光顕微鏡写真である。

図 7 (a) ～図 7 (d) は、ポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真であり、図 7 (a) と図 7 (b) は実施例 7 で調製したポリエーテルポリウレタン、図 7 (c) と図 7 (d) は比較例 1 2 で調製したポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真であり、図 7 (b) と図 7 (d) は鋭敏色検板を用いた偏光顕微鏡写真である。

(符号の説明)

- 1 : 攪拌機
- 2 : 反応装置
- 3 : 水供給槽
- 4 : 第 1 相分離槽
- 5 : 蒸留器
- 6 : 第 2 相分離槽
- 7 : 吸着カラム
- 8 : 蒸留塔
- 9 : 第 3 相分離槽
- 10 : 減圧蒸留器

発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、

(A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、

(B) ポリオキシテトラメチレングリコール、及び

(C) 2個以上の水酸基を有する炭素数2～10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2～10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンであって、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするポリエーテルポリウレタンが提供される。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を

有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。

本発明の他の1つの態様によれば、

(A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、及び

(B) ポリオキシテトラメチレングリコールを含むウレタンプレポリマーであって、

該ウレタンプレポリマーは末端イソシアネート基を有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするウレタンプレポリマーが提供される。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. (A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のシアネート基を有するポリイソシアネート、

(B) ポリオキシテトラメチレングリコール、及び

(C) 2個以上の水酸基を有する炭素数2～10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2～10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンであって、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするポリエーテルポリウレタン。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を

有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。

2. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbであることを特徴とする前項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

3. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が2～5重量%であることを特徴とする前項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

4. (A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のシアネート基を有するポリイソシアネート、及び
(B) ポリオキシテトラメチレングリコール、
を含むウレタンプレポリマーであって、

該ウレタンプレポリマーは末端イソシアネート基を有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするウレタンプレポリマー。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分

子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w / M_n で表される分子重量分布が 1.75 以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して 10 重量% 以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の 6 倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。

5. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が 10 ～ 900 重量 p p b であることを特徴とする前項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

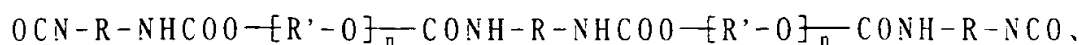
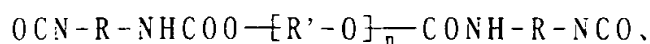
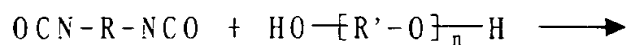
6. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が 2 ～ 5 重量% であることを特徴とする前項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

7. 該末端イソシアネート基の 1 部又は全部が修飾されて、イソシアネート基以外の官能基が少なくとも 1 つ付加によって導入されていることを特徴とする請求項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

8. 該官能基が、（メタ）アクリロイル基及びシリル基からなる群より選ばれることを特徴とする請求項7に記載のウレタンプレポリマー。

以下、本発明のポリエーテルポリウレタンについて説明する。

本発明のポリエーテルポリウレタンは、（A）ポリイソシアネート、（B）ポリオキシテトラメチレングリコール（以下、屢々、「PTMG」と略す）、及び（C）ポリオール及び／又はポリアミンを含むポリエーテルポリウレタンである。ポリエーテルポリウレタンとは、高分子ポリオール成分（ソフトセグメント）としてポリエーテルジオールを用いたポリウレタンのことである。例えば、ジイソシアネートとポリエーテルジオールを反応させると、以下に示すように、ウレタン結合を含む様々な分子量のプレポリマーが得られる。



など。

このようなプレポリマーに鎖延長剤として炭素数2～10の

ポリオール及び／又は炭素数2～10のポリアミンを反応させるとポリエーテルポリウレタンとなる。その際、例えば、低分子ジオールを鎖延長剤として用いると、ウレタン結合($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$)が形成される。また、低分子ジアミンを鎖延長剤として用いると、ウレア結合($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$)が形成される。

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いる(A)成分であるポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートであり、炭素数に特に限定はない。例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、及びポリオールなどのプレポリマーで変性したポリイソシアネートなどを使用することができる。

芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、及びキシリレンジイソシアネート等が例示される。

脂肪族ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネ

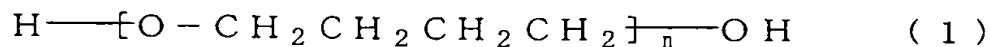
ート、及び4,4-シクロヘキシルジイソシアネート等が例示される。

変性ポリイソシアネートとしては、イソシアヌル酸エステル型ポリイソシアネートなどが例示できる。

また上記したポリイソシアネートのイソシアネート基をオキシム化合物等で変性したブロックダイソシアネートも使用することができる。

本発明で用いるポリイソシアネート(A)としては、上記の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、及び変性ポリイソシアネートなどを単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明のポリエーテルポリウレタンの成分(B)は、ポリオキシテトラメチレングリコール(以下、屢々、“PTMG”と略す)である。PTMGはテトラヒドロフランをヘテロポリ酸触媒の存在下で開環重合させて得られるジオールである。具体的には、各々独立して、下記の式(1)



(式中、nは2～4,000、好ましくは2～2,100の整数を表す。)

で表される複数のポリマー鎖の混合物を含むポリオキシテトラメチレングリコールであるが、その際、必ずしもnが2～4,000のすべての分子を含む必要はない。

本発明において使用するPTMGは、下記の(1)～(3)の特性を有するPTMGである。

(1) 数平均分子量が500から4,000であり；

(2) PTMGの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

(3) 高分子量PTMG分子含有量が、全PTMG分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量PTMG分子は、全PTMG分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するPTMG分子と定義される。

本発明においては、PTMGが上記した特定の数平均分子量、特定の分子量分布、及び特定の高分子量PTMG分子含有量を有する、低粘度であって、且つ、高い耐熱性を有するPTMGであることが重要である。このようなPTMGを用いてポリエーテルポリウレタンを製造すると、従来公知のPTMGを使用したポリエーテルポリウレタンと比べて、物性バランスが大幅に改善される。具体的には、従来のポリエーテルポリウレタンよりも高い弾性率と弾性回復率、低い永久圧縮歪み、優れた低温特性を示し、更にべたつき感もない。

本発明に用いるPTMGの数平均分子量 M_n は、ポリエーテルポリウレタンとしたときの柔軟性と弾性率のバランスから、500～4,000であり、好ましくは750～3,500、より好ましくは800～3,500、さらに好ましくは

800～3,000である。PTMGの数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法、末端基定量法等により測定することができる。本発明において数平均分子量は末端基定量法（滴定法）により求めたOH価から計算した。

PTMGの数平均分子量が500未満では、ポリエーテルポリウレタンの柔軟性が不十分となり、数平均分子量が4,000を越えると、ポリエーテルポリウレタンの弾性率が不十分となる。

本発明で用いるPTMGの分子量分布は1.75以下であり、好ましくは1.15～1.75であり、より好ましくは1.15～1.70である。本願において分子量分布は、PTMGの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表され、この値は後述の実施例で述べるGPC装置及び分析条件で測定される。 M_w/M_n が1.75以下であると、PTMGの粘度が低く、また、このようなPTMGを用いたポリエーテルポリウレタンは、破断伸度と破断強度のバランスが良いなどの特徴を有する。分子量分布が1.75を超えるPTMGを用いてポリエーテルポリウレタンを製造すると、得られたポリエーテルポリウレタンの強度や伸び等の機械的物性が劣るばかりでなく、分子量の高いPTMG分子がポリエーテルポリウレタンのソフトセグメントに含まれることによって、ソフトセグメントとハードセグメントの相

分離構造の形成が阻害され、ポリエーテルポリウレタンの低温特性を低下させる。又、分子量分布の下限の理論値は1.0であるが、分子量分布が1.15未満のPTMGを製造するのは困難である。

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いるPTMGは、高分子量PTMG分子含有量が、全PTMG分子の合計重量に対して10重量%以下である。本発明において「高分子量PTMG分子」とは、全PTMG分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するPTMG分子と定義される。PTMG分子の分子量が、それを含む混合物である全PTMG分子の数平均分子量の6倍以上であると、その融点は全PTMG分子の融点の2倍以上となる。このような高分子量PTMG分子がPTMG中に多量に存在すると、ソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造の形成が阻害される。本発明において、PTMGの高分子量PTMG分子含有量は、分子量分布と共に以下に示す条件のGPCで求めた値である。

測定装置：Shodex GPC system 11（日本国、昭和電工（株）製）

カラム：Shodex OH pack SB806M を2本、Shodex OH pack SB802.5 を1本（共に日本国、昭和電工（株）製）

検出器：示差屈折計

温度：60℃

溶離液：LiBr 0.02mol/l のジメチルアセトアミド

溶液

溶離液の流速：1.0 ml/min

試料注入量：0.8%溶液(溶離液に溶解) 100 μ l

標準サンプル：PTMG { $M_n = 547,000$ ($M_w/M_n = 1.35$)、
 $M_n = 283,000$ ($M_w/M_n = 1.08$)、 $M_n = 99,000$ ($M_w/M_n = 1.08$)、 $M_n = 67,000$ ($M_w/M_n = 1.04$)、 $M_n = 35,500$ ($M_w/M_n = 1.06$)、 $M_n = 15,000$ ($M_w/M_n = 1.09$)、 $M_n = 6,700$ ($M_w/M_n = 1.13$)、 $M_n = 2,170$ ($M_w/M_n = 1.12$)、 $M_n = 1,300$ ($M_w/M_n = 1.12$)、 $M_n = 650$ ($M_w/M_n = 1.18$)} 及びTHFモノマー

本発明で用いるPTMGは、高分子量PTMG分子含有量が10重量%以下であることから均一な低粘度のPTMGである。このようなPTMGをポリエーテルポリウレタンの重合に用いると、速い重合速度を達成できると考えられる。また、得られたポリエーテルポリウレタンの弾性率が高いという利点もある。高分子量PTMG分子が少ないと流動性が高く、またポリエーテルポリウレタンのソフトセグメントとハードセグメントの相分離構造が形成されやすくなると考えられる。更に、相分離構造の形成し易さは、ハードセグメントが関与すると考えられる球晶の生成しやすさと正の相関があると考えらる。

高分子量PTMG分子は熱分解性の高い低分子量PTMG分子と相互作用してPTMG全体の熱安定性を向上させると考えられる。従って、本発明においても使用するPTMGに

少量の高分子量 P T M G 分子が存在する方が好ましい。具体的には、高分子量 P T M G 含有量が 2 ～ 5 重量 % の P T M G が好ましい。更に好ましくは 2 ～ 3 . 5 重量 %、最も好ましくは 2 ～ 3 重量 % である。高分子量 P T M G 分子含有量が 2 重量 % 未満では、上記した高分子量 P T M G 分子による耐熱性向上効果は不十分である。

更に本発明のポリエーテルポリウレタンに用いる P T M G は、ヘテロポリ酸含有量が 10 ～ 900 重量 p p b (1 p p b は 1×10^{-9}) であることが好ましい。上記したように、本発明で用いる P T M G はテトラヒドロフランをヘテロポリ酸触媒の存在下で開環重合させて得られるものであり、P T M G に含まれるヘテロポリ酸は残存する重合触媒である。

ヘテロポリ酸とは、モリブデン (M o)、タングステン (W)、バナジウム (V) の内の少なくとも一種の金属種の酸化物と、他の元素、例えばリン (P)、ケイ素 (S i)、砒素 (A s)、ゲルマニウム (G e)、ホウ素 (B)、チタン (T i)、セレン (C e)、コバルト (C o)、ニオブ (N b) 等のオキシ酸が縮合して生じる酸であり、M o、W、V の内のヘテロポリ酸に含まれる金属種の他の元素に対する原子比は 2 . 5 ～ 12 である。

P T M G に含まれるヘテロポリ酸は塩の状態でもよく、例えば、リンモリブデン酸、リントングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブド

タングストバナジン酸、リントングストバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブトタングストバナジン酸、ゲルマニウムタングステン酸、ホウタングステン酸、ホウモリブデン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブトバナジン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、コバルトモリブデン酸、コバルトタングステン酸、砒素モリブデン酸、砒素タングステン酸、チタンモリブデン酸、セリウムモリブデン酸、及びこれらの金属塩などが挙げられる。

P T M G のヘテロポリ酸含有量は、W、Mo 及び V の元素（イオン）の合計濃度であり、この濃度は I C P - マス分析によって求められる。

P T M G のヘテロポリ酸含有量は 10 ~ 900 重量 p p b であることが好ましく、この範囲では、P T M G の熱安定性が良好であり、高温下でも解重合が抑制される。P T M G のヘテロポリ酸含有量が 10 重量 p p b 未満では、ヘテロポリ酸による耐熱性向上効果が発現されない。ヘテロポリ酸含有量が 900 重量 p p b を越える場合は、高温下で着色しやすくなり、さらにヘテロポリ酸の一部が結晶状になり P T M G の解重合を促進してしまうので、ポリエーテルポリウレタン製品の耐候性、耐光性、及び耐酸化性などを低下させる。

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いる P T M G 中に含まれる 4 量体以下のオリゴマーはその含有量を低減させる

ことが好ましい。オリゴマーには鎖状構造と環状構造のものがある。鎖状オリゴマーからなるポリエーテルポリウレタン部分は、長鎖のソフトセグメントと短鎖のハードセグメントに対して中間の長さで分子構造を有するためにポリエーテルポリウレタンの相分離構造を阻害する可能性があり、環状オリゴマーは特にポリエーテルポリウレタン塗料の乾燥性を低下させ、表面がべたつくことが予想されるからである。

次に、本発明で用いるPTMGの合成方法の一例を説明する。

上記した特定の分子量、特定の分子量分布、及び特定の高分子量PTMG分子含有量を有するPTMGは、次のようにして合成することができる。具体的には、ポリマーを含む原料テトラヒドロフラン有機相と水性テトラヒドロフランヘテロポリ酸触媒相の2相系の連続重合反応において、該触媒相中における原料モノマー（テトラヒドロフラン）の滞留時間と滞留時間分布を制御することにより、ポリマー（PTMG）の分子量分布を制御することができる。

本発明で用いるPTMGの好ましい合成方法としては、攪拌機付の連続重合反応装置を用いる重合工程とそれに続くPTMG中の残存ヘテロポリ酸量の調整工程とからなる方法が挙げられる。ヘテロポリ酸触媒の存在下でテトラヒドロフラン（以下、「THF」という）の開環重合を行なう工程において、反応系は、原料THF有機相と比重1.8～2.3の

水含有 T H F ヘテロポリ酸触媒相との二相よりなる。ヘテロポリ酸は、無水の T H F には難溶であるが、T H F に微量の水を加えた混合溶媒には可溶であり、この混合溶媒にヘテロポリ酸が溶解した酸性溶液の水及び T H F の量を調整することによって得られる比重が 1.8 ~ 2.3 の溶液を原料 T H F に加えると、得られる反応系は原料 T H F 有機相と比重 1.8 ~ 2.3 の水含有 T H F ヘテロポリ酸触媒相（以下、「水性 T H F 触媒相」又は単に「触媒相」という。）との二相に分れる。その理由はいまだ明らかにされていないが、ヘテロポリ酸に少量の水が配位するためと考えられる。

上記の原料 T H F 有機相と水性 T H F 触媒相との二相よりなる反応系において、T H F の供給速度 (F) ($\text{m}^3 / \text{h r}$)、攪拌動力 (P) (k w)、反応器内の全液体の体積 (V) (m^3) 及びヘテロポリ酸触媒の量を最適な条件に設定することで、得られる P T M G の分子量分布を制御し、特に高分子量 P T M G 分子含有量を低くすることができる。P T M G の合成は、合成された P T M G を含む T H F 有機相と水性 T H F 触媒相の 2 相間の反応で行なわれる。反応系は T H F 有機相と水性 T H F 触媒相の 2 つの相が液滴状に分散したエマルジョン溶液を形成し、P T M G の重合は水性 T H F 触媒相中で進行すると考えられる。重合の進行と同時に、水性 T H F 触媒相中に溶解している P T M G は水性 T H F 触媒相と T H F 有機相とに分配され、反応条件下で分配状態は定常状態

にあると考えられる。このような反応系において原料である T H F の滞留時間 V / F (h r) を大きくすると、水性 T H F 触媒相中の T H F の滞留時間分布が大きくなり、高分子量 P T M G 分子の量が増大する。逆に V / F を減少させると、T H F の水性 T H F 触媒相中での滞留時間分布が小さくなり、高分子量 P T M G 分子の量が減少する。更に、生成する全 P T M G 分子の数平均分子量を変えことなくその分子量分布を制御するためには、 V / F の増減に応じてヘテロポリ酸触媒量を調整し、触媒当量あたりの平均滞留時間を一定にすればよい。

又、攪拌動力 P / V (k w / m³) に関しては、攪拌動力を変化させると、反応器内の水性 T H F 触媒相及び T H F 有機相の液滴の平均粒子径が変化して、その結果、両相の接触面積の変化と、液滴の合体－再分裂の頻度の変化によって、各相間の物質移動量が変化すると考えられる。具体的には、攪拌動力 P / V を大きくすると、水性 T H F 触媒相と T H F 有機相との間での物質移動量が多くなり、T H F の水性 T H F 触媒相中の滞留時間が均一化する。その結果、T H F の滞留時間分布も小さくなって、高分子量の P T M G 分子の数は減少すると考えられる。また、攪拌動力 P / V を小さくすると、T H F が水性 T H F 触媒相に滞留する時間の分布が広くなり、高分子量 P T M G 分子の数は増加すると考えられる。

本発明において成分(B)として用いる好ましい P T M G は、

数平均分子量が500～3,000であり、分子量分布 (M_w/M_n) が1.75以下であり、高分子量PTMG分子含有量は2～5重量%であって、ヘテロポリ酸含有量は10～900重量ppbである。このような好ましいPTMGを、THFからヘテロポリ酸触媒を用いて合成するための方法は次の通りである。THF有機相と比重1.8～2.3の触媒相との2相を形成する量の水を存在させた状態で、THFの滞留時間 V/F を0.5～20時間、より好ましくは0.7～15時間とする。 V/F が上記範囲よりも小さいと、反応転化率が低下し、一方、 V/F が上記範囲よりも大きいと、反応時間が長くなるので好ましくない。単位反応容積あたりの攪拌動力 P/V については、1.3 kW/m³ 以上、好ましくは1.6 W/m³ 以上とする。 P/V が1.3 kW/m³ 未満では攪拌が不十分となり、反応系中で液滴粒子径の分布が広くなり、分子量分布が広くなるため、分子量分布の制御が困難となる。なお、数平均分子量が3,000を越え4,000以下であり、高分子量PTMG分子の含有量が5重量%を越え10重量%以下のPTMGも、上記した製造方法において V/F および P/V の値を適当に調節することによって得ることができる。

このようにして得られたPTMGのヘテロポリ酸含有量を調整することで、ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbのPTMGを得ることができる。ヘテロポリ酸含有量を

調整する方法としては、例えば、日本国特開昭61-118420号公報（米国特許第4,677,231号及びEP181621号に対応）、日本国特開昭61-115934号公報（米国特許第4,677,231号及びEP181621号に対応）および日本国特開昭61-123629号公報（米国特許第4,677,231号及びEP181621号に対応）に開示されている方法を挙げることができる。しかし、更に好ましい調整方法は、例えば、①重合工程で得られた反応混合物を静置して、水性THF触媒相とPTMGを含有するTHF有機相とに2相分離し、PTMGを含有するTHF溶液を取り出す工程；②取り出したTHF溶液のTHFの一部を留去してPTMGを濃縮する工程；③濃縮したPTMG溶液に炭素数5～10の飽和炭化水素を加え、溶液中のヘテロポリ酸触媒の一部を相分離させて除去する工程；④残存するヘテロポリ酸を活性炭などで吸着除去する工程；⑤モノマー（THF）の一部を蒸留で除去し、その後、飽和炭化水素とPTMGとを相分離させる工程；及び⑥オリゴマーや残存する有機溶剤（THF及び飽和炭化水素）を薄膜蒸留器で除去する工程を行う方法である。

上記のヘテロポリ酸含有量調整工程に用いる飽和炭化水素としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、2-エチルヘキサ

ン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等が挙げられる。

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いるPTMG (B) としては、PTMGにテトラヒドロフラン以外のモノマーが共重合されているものを用いてもよい。共重合可能なモノマーとしては、3-メチルテトラヒドロフラン、1,2-プロピレンオキシド、3-メチルオキセタン等が挙げられる。モノマーの含有量は、製造するポリエーテルポリウレタンの強度、伸び、低温特性、耐屈曲性、耐磨耗性、弾性回復性、成形性、表面の感触等を損なわない範囲であれば特に限定はなく、PTMG (B) の重量に対して、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

本発明のポリエーテルポリウレタンに用いる(C)成分である鎖延長剤は、2個以上の水酸基を有する炭素数2~10のポリオール、及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2~10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤である。本発明に用いる鎖延長剤には架橋剤も含まれる。すなわち、水酸基又はアミノ基を3個以上有する鎖延長剤が架橋剤である。

狭義の鎖延長剤として用いる低分子ポリオールは、水酸基を2個有するジオールであり、鎖状でも環状でもよい。具体的には、エチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,4-ブタン

ジオール、2,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタメチレングリコール、2-メチルペンタメチレングリコール、3-メチルペンタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、1,3-ジメチロールシクロヘキサン、及び1,2-ジメチロールシクロヘキサンなどが挙げられる。

架橋剤として用いる低分子ポリオールは水酸基を3個以上有するポリオールであり、脂肪族ポリオールや脂環式ポリオールなどが用いられる。具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、及びソルビトールなどが例示できる。

狭義の鎖延長剤として用いる低分子ポリアミンは、アミノ基を2個有するジアミンであり、具体的には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、1,2-プロピレンジアミン、1,4-ブチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,4-シクロヘキサレンジアミン、1,3-シクロヘキシルジアミン、4,4'-ジアミノジフェニールメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、及びそれらの混合物などが挙げられる。

架橋剤として用いる低分子ポリアミンは、アミノ基を3個以上有するポリアミンである。具体的には、ビスヘキサメチレントリアミン、1,3,5-アミノメチルシクロヘキサン、及び4-アミノメチルオクタメチレンジアミンなどが例示される。

本発明の鎖延長剤（C）としては、上記の低分子ポリオール及び低分子ポリアミンを単独、もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明のポリエーテルポリウレタンを合成する場合、上記成分の他に、PTMG以外の高分子ポリオール、末端官能性プレポリマー及び分子量調節剤などを必要に応じて組み合わせ用いることができる。

PTMG以外の高分子ポリオールとしては、例えば、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、及びポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

末端官能性プレポリマーとしては、上記ポリオールの末端をポリイソシアネートで変性したイソシアネート末端プレポリマーや、（メタ）アクリロイル基又はシリル基で変性したプレポリマーが例示される。

分子量調節剤としては、ジエチルアミン、ジメチルアミン、及びジブチルアミンなどのアミノ基を1つ有する有機アミン類が挙げられる。

本発明のポリエーテルポリウレタンは、岩田 敬治 編、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」、日刊工業新聞社、1987年や、「最新 ポリウレタンの構造・物性と高機能化および応用展開」、技術情報協会、1999年などに記載の公知のウレタン化方法で製造することができる。一般に、ポリ

エーテルポリウレタンの製造方法には2つある。1つは、ポリイソシアネート、高分子ポリオール、及び鎖延長剤などの原料を一括して仕込んで反応させポリウレタンを得る方法である。他方は、ポリイソシアネートと高分子ポリオールとからイソシアネート末端プレポリマーを合成後、該プレポリマーと鎖延長剤を反応させてポリウレタンを得る方法である。両者の方法とも、無溶剤系又は溶剤系で反応を行うことができ、無溶剤系の場合は、前者をワンショット法(一段法)、後者をプレポリマー法(二段法)という。

ウレタン化触媒としては、公知の触媒が使用可能であるが、例えば、スズ化合物やチタン化合物が例示できる。

本発明においては、数平均分子量、分子量分布及び高分子量PTMG分子の含有量が上述した特定の数値範囲内にあるPTMG、さらに好ましくは、ヘテロポリ酸含有量も上述した特定の数値範囲内にあるPTMGを用いてポリエーテルポリウレタンを製造する。本発明のポリエーテルポリウレタンは、従来のPTMGのようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテルポリウレタンとは異なり、物性バランスが良好である。具体的には、本発明のポリエーテルポリウレタンは、従来のものと比較して、高い弾性率や弾性回復率、低い永久圧縮歪み、良好な低温特性、高い柔軟性を有し、べたつき感がなく、黄変しにくい被膜を形成することができるため、実用性が高い。

更に本発明は、（A）ポリイソシアネート、及び（B）PTMGを含み、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを提供する。本発明のウレタンプレポリマーは、PTMGの両末端にポリイソシアネートが結合し、末端がイソシアネート基である構造、又は複数のPTMGがポリイソシアネートと交互に反応することにより連結し、末端がイソシアネート基である構造を有する。

本発明のウレタンプレポリマーに用いる成分（A）であるポリイソシアネートは、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートであり、炭素数に特に限定はない。例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、及びこれらをポリオールなどのプレポリマーで変性したポリイソシアネートなど、上記したポリエーテルポリウレタンに用いるポリイソシアネートと同様のポリイソシアネートを使用することができる。

具体的には、芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、及びキシ

リレンジイソシアネート等が例示される。脂肪族ジイソシアネートとしては、上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及び4,4-シクロヘキシルジイソシアネート等が例示される。

本発明のウレタンプレポリマーに用いる成分（B）であるPTMGは、ヘテロポリ酸の存在下でテトラヒドロフラン（THF）を開環重合することによって得られる、上記式（1）で表される高分子ジオールである。本発明のウレタンプレポリマーに用いるPTMGも、上記のポリエーテルポリウレタンに用いるものと同じである。即ち、本発明のウレタンプレポリマーに使用するPTMGは、下記の（1）～（3）の特性を有するPTMGである。

（1）数平均分子量が500から4,000であり；

（2）PTMGの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

（3）高分子量PTMG分子含有量が、全PTMG分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量PTMG分子は、全PTMG分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するPTMG分子と定義される。

本発明においては、PTMGが上記した特定の数平均分子量、分子量分布、及び高分子量PTMG分子含有量を有する、

低粘度であって、且つ、高い耐熱性を有するPTMGであることが重要である。このようなPTMGを用いてウレタンプレポリマーを合成し、更にポリエーテルポリウレタンを製造すると、従来のPTMGを使用したポリエーテルポリウレタンと比べて、物性バランスが大幅に改善される。具体的には、従来のポリエーテルポリウレタンよりも高い弾性率と弾性回復率、低い永久圧縮歪み、優れた低温特性を示し、更にべたつき感もない。

PTMGの数平均分子量 M_n は、500～4,000である。好ましくは750～3,500、より好ましくは800～3,500、さらに好ましくは800～3,000である。PTMGの数平均分子量が上記範囲を外れると、本発明のポリエーテルポリウレタンに関して記載したように、本発明のウレタンプレポリマーを用いて調製したポリウレタンの各種物性が不十分となる。

PTMGの分子量分布は1.75以下であり、好ましくは1.15～1.75であり、より好ましくは1.15～1.70である。PTMGの数平均分子量が上記範囲を外れると、本発明のポリエーテルポリウレタンに関して記載したように、本発明のウレタンプレポリマーを用いて調製したポリウレタンの各種物性が不十分となる。

本発明のウレタンプレポリマーに用いるPTMGは、高分子量PTMG分子含有量が10重量%以下であり、好ましく

は2～5%であり、更に好ましくは2～3.5重量%であり、最も好ましくは2～3重量%である。PTMGの高分子量PTMG分子含有量が10%以下の場合、PTMGは低粘度であり、このようなPTMGを用いたウレタンプレポリマーもまた低粘度である。更にこのようなウレタンプレポリマーは、フッ素系ポリオールなどの樹脂に対する相溶性が良好である。一方、高分子量PTMG分子含有量が10重量%を超えると、本発明のポリエーテルポリウレタンに関して記載したように、本発明のウレタンプレポリマーを用いて調製したポリウレタンの各種物性が不十分となる。

更に本発明のウレタンプレポリマーに用いるPTMGは、ヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppb（1ppbは 1×10^{-9} ）であることが好ましい。PTMGのヘテロポリ酸含有量が上記範囲を外れると、本発明のポリエーテルポリウレタンに関して記載したように、本発明のウレタンプレポリマーを用いて調製したポリウレタンの各種物性が不十分となる。

ウレタンプレポリマーの製造に用いるPTMGは、上記したPTMGの合成方法に従って合成することができる。

本発明のウレタンプレポリマーに用いるPTMG（B）は、ポリエーテルポリウレタンに用いるPTMGと同様に、PTMGにテトラヒドロフラン以外のモノマーが共重合されているものを用いてもよい。

本発明のウレタンプレポリマーは、岩田 敬治 編、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」、日刊工業新聞社、1987年などに記載された公知の方法により合成することができる。例えば、末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーは、PTMGをポリイソシアネートで変性することにより得ることができる。

本発明のウレタンプレポリマーは、末端イソシアネート基の1部又は全部が修飾されて、イソシアネート基以外の官能基が少なくとも1つ付加によって導入されていてもよい。その際、該官能基は、(メタ)アクリロイル基及びシリル基からなる群より選ばれる。このようなウレタンプレポリマーを用いることにより、各種用途に適したウレタンプレポリマーを調製することもできる。例えば、ウレタンプレポリマーの末端を炭素炭素二重結合にすることで、感光性樹脂の原料として使用することができる。末端を炭素炭素二重結合にするには、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーにヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、イタコン酸、アクリレート変性高分子ポリオール、又はメタクリレート変性高分子ポリオールなどを反応させる方法が例示できる。具体的には、ヒドロキシメチルアクリレートなどのアクリル酸エステルと反応させて末端をアクリロイルオキシ基に変性する方法；ヒドロキシメチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステルと反応させて末端をメタクリロ

イルオキシ基に変性する方法；及びヒドロキシル基含有ポリシロキサン類と反応させて末端をシリル基に変性する方法などが挙げられる。

本発明のウレタンプレポリマーは、ポリエーテルポリウレタンの前駆体として幅広く使用することができる。ウレタンプレポリマーを用いてポリエーテルポリウレタンを得るためのウレタン化方法としては、公知の方法を用いることができる。すなわち、本発明のウレタンプレポリマーと鎖延長剤を反応させてポリエーテルポリウレタンを得ることができる。

本発明のウレタンプレポリマーを用いてポリエーテルポリウレタンを合成する場合、ウレタンプレポリマーと共に、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、PTMG以外的高分子ポリオール、末端官能性プレポリマー、鎖延長剤及び分子量調節剤などを必要に応じて組み合わせて用いることができる。

ウレタンプレポリマーと共に用いる、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、及びポリオールなどのプレポリマーで変性したポリイソシアネートなどを使用することができる。具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,5-

ナフタレンジイソシアネート、及びキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；上記の芳香族ジイソシアネートの芳香環を水素添加した構造のジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及び4,4-シクロヘキシルジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；並びに上記したイソシアヌル酸エステル型ポリイソシアネートや、オキシム化合物等で変性したブロックドイソシアネートなどが挙げられる。

P T M G 以外の高分子ポリオール、末端官能性プレポリマー、鎖延長剤及び分子量調節剤などの成分は、本発明のポリエーテルポリウレタンを合成する際に用いることのできる成分と同様のものを使用することができる。

本発明のウレタンプレポリマーを用いてポリエーテルポリウレタンを製造するためのウレタン化触媒としては、本発明のポリエーテルポリウレタンを合成する際に用いることのできる触媒と同様のものを使用することができる。

本発明においては、数平均分子量、分子量分布及び高分子量 P T M G 成分の含有量が上述した特定の数値範囲内にある P T M G、さらに好ましくは、ヘテロポリ酸含有量も上述した特定の数値範囲内にある P T M G を用いてウレタンプレポリマーを製造する。本発明のウレタンプレポリマーを用いて調製されるポリエーテルポリウレタンは、従来公知の P T M G のようなポリエーテルジオールを使用したポリエーテ

ルポリウレタンとは異なり、物性バランスが良好である。具体的には、従来のポリエーテルポリウレタンと比較して、高い弾性率や弾性回復率、低い永久圧縮歪み、良好な低温特性、高い柔軟性を有し、べたつき感がなく、黄変しにくい被膜を形成することができるため、実用性が高い。更に、本発明のウレタンプレポリマーを用いて塗料などの組成物を調製した場合、得られた組成物もまた優れた物性（硬化前の流動性、乾燥性、べたつき感のない被膜形成性など）を有する。

本発明のポリエーテルポリウレタンまたはウレタンプレポリマーは、前述した高い物性バランスを生かして、以下に述べる種々の用途に適用が可能である。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、軟質フォームに使用できる。軟質フォームとしては、車両用のクッション、天井材、ドアトリム中材、パッド材、サンバイザー、フロアクッション、カークーラー防水材、ダンパー、エアシールなどが例示できる。その他に、マットレス、布団、こたつ敷き、枕などの寝装品用途；食器洗い用クリーナー スポンジ；ボディー用 スポンジ；パフ材；シューズ内張り；スリッパ；衣料などが例示できる。また、電気、電子機器にも使用可能であり、エアコンフィルター、吸音・断熱材、スピーカーエッジ材、プリンター吸音材などが例示できる。さら

に、包装分野では、緩衝材、梱包材、導電性梱包材などが例示できる。その他にも、医療分野で用いる各種部材、土木建築用シール材、吸音・断熱材、水耕栽培用高通気性フォーム材などに使用可能である。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、軟質モールドフォームに使用できる。軟質モールドフォームとしては、車両用クッション材、自動車シート、カーペットアンダーレイ、カーペットパッキング材、自動車フロア材などに使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、半硬質フォームに使用できる。半硬質フォームとしては、ダッシュボード、ヘッドレスト、アームレスト、ニーパッド、ピラーパッド、コンソールボックス、サンバイザー、フロアマット、ホーンパッド、灰皿ボックス、ハンドルホイール、ドアパネルなど自動車内装や、バンパー、フェンダー、タイヤハウスの防音材として外装用途にも使用可能である。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、硬質フォームに使用できる。硬質フォームとしては、海洋分野における船舶の食糧庫、冷凍庫、コンテナー及びタンク類の断熱材や、FRPボードの芯材、救命艇の浮力材や標的船や大

型船舶の浮沈化ドック、ブイ、浮きなど；車両の食糧庫、冷凍庫、コンテナ、タンクローリーの断熱材；鉄道等の車両の天井断熱材などとして使用できる。またプラントにおいては、タンク、配管の断熱、タンクの保温または保冷材、断熱カバー、タンクのふたなどとして；一般用の冷蔵庫やエアコンの断熱材、ショーケース・ストッカー、自動販売機、温水器や貯湯槽の断熱材などとして使用できる。また土木建築資材としては、パネル芯材、サイディング材、浴槽、冷凍倉庫、冷蔵倉庫、恒温倉庫、農業倉庫、畜舎などの断熱用途、地域集中用暖房断熱材、屋上断熱材、住宅結露防止材（天井、内壁、床下など）、道路床断熱材、振動防止材などに使用できる。家具・インテリアその他分野では、椅子芯材、ドアパネル、装飾工芸品、娯楽用具、クーラーボックス、水筒、教材、立体地図、型材、断熱サッシ、スキー芯材、ハウジング類、包装材として使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、軟質R I M製品に使用できる。軟質R I M製品としては、例えば、自動車部材として、バンパー、フェイシャー、フェンダー、エアスポイラー、ドアパネル、リアロックオーターパネル、フロントフード、ヘッドランプカバー、ルーフ、リアデックリッド、リアアッパークォーターパネル、ステアリングホイール、クラッシュパッド、ヘッドレスト、コンソールボックス

ス、ピラーとして使用できる。また靴底、家具の肘掛けなどにも使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、硬質R I M製品に使用できる。硬質R I M製品としては、例えば、電気機器として、テレビ、ラジオ、ステレオなどのキャビネット；エアコンドレン受け；スピーカーボックス；プレーヤーケース；スクリーン；冷蔵庫ドアフレーム；電話センターデスク；電話交換機ケース；スイッチ箱；ケーブル入力カバー；分岐箱などに用いられる。事務機器としては、机、椅子、キャビネットケース、複写機ハウジング、コンピューターハウジング、ワープロハウジング、薬品箱などに；車両、輸送機器分野では、機内食コンテナ、カーエアコンキャビネット、飛行機内の椅子の背、バッテリーケース、農機・建設機器部品、パレット、自動車ドア、機器カバー、フィルターなどに使用できる。さらに、スポーツ・レジャー用品としては、スキー芯材、インナーソール、ラケット、ヨットの舵、ボートの櫂、雪上そり、ローラーそり、ゲームマシン、楽器、養蜂箱など；建材・住宅分野では、窓枠、採光窓枠、排気口、排水口、洗面・化粧台、鏡枠、木彫り用品、古木イミテーション、椅子、机、柵、コートハンガー、台所ユニット、フラワーボールなどに使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタン

ブレポリマーは注型ポリウレタンエラストマーに使用できる。例として、圧延ロール、製紙ロール、事務機器、プラテンロールなどのロール類、フォークリフト、自動車車両ニュートラム、台車、運搬車などのソリッドタイヤ、キャスターなど、工業用製品として、コンベアベルトアイドラー、ガイドロール、プーリー、鋼管ライニング、鉍石用ラバースクリーン、ギア類、コネクションリング、ライナー、ポンプのインペラー、サイクロンコーン、サイクロンライナーなどがある。またOA機器のベルト、紙送りロール、スクイジー、複写機用クリーニングブレード、スノープラウ、歯付きベルト、サーフローラーなどにも適用される。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンブレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、熱可塑性エラストマーとしての用途にも適用可能であり、食品や医療分野で用いる空圧機器、塗装装置、分析機器、理化学機器、定量ポンプ、水処理装置、産業用ロボットなどにおけるチューブやホース類；スパイラルチューブ、消防ホースなどとして使用できる。また、丸ベルト、Vベルト、平ベルトなどのベルトとして、各種伝動機構、紡績機械、荷造り機器、印刷機械などに用いられる。また、射出成形品としては、履物のヒールトップやスポーツ用靴底；カップリング、パッキング、ボールジョイント、ブッシュ、歯車、ロールなど機器部品；スポーツ用品；レジャー用品；デジタル時計のベルト

などが例示できる。さらに自動車部品としては、オイルストッパー、ギアボックス、スパーサー、シャシー部品、内装品、タイヤチェーン代替品などが挙げられる。また、キーボードフィルム、キーボードカバー、自動車シート用フィルムなどのフィルム；カールコード、ケーブルシース、ベロー、搬送ベルト、フレキシブルコンテナ、バインダー、合成皮革、ディッピング製品、接着剤などが例示できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、混練型エラストマーとしても使用可能であり、例えば、小物駆動ベルト、小物パーツ、Ｏリング、ブッシュ、カップリング、オイルシール、自動車ダストカバー、ストッパー、インペラーなどに使用できる。またスプレーエラストマーや低温硬化エラストマーとしては、トラック荷台のライニング、ミキサー車のホッパーのライニング、床面のコーティング、スポーツ競技用トラック、大型パイプのガasket、シーリング材などに使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、溶剤系二液型塗料としての用途にも適用可能であり、楽器、仏壇、家具、化粧合板、スポーツ用品などの木材製品に適用できる。またタールエポキシウレタンとして自動車補修用としても使用できる。さらに、いわゆるタールウレタンなどの無溶剤系

二液型塗料としても使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、湿気硬化型の一液型塗料、ブロックイソシアネート系溶剤型塗料、ブロックイソシアネート系水系塗料、粉体塗料、ウレタンアルキド樹脂塗料、ウレタン変性合成樹脂塗料、紫外線硬化型塗料などの成分として使用可能であり、例えば、プラスチックバンパー用塗料、ストリップابلペイント、磁気テープ用コーティング剤、床タイル、床材、紙、木目印刷ビニールフィルムなどのオーバープリントワニス、木材用ワニス、高加工用コイルコート、光ファイバー保護コーティング、ソルダーレジスト、金属印刷用トップコート、蒸着用ベースコート、食品缶用ホワイトコートなどとして適用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及びウレタンプレポリマーは粘度が低いので、二液型塗料の用途に用いる場合、二液を混合した直後でも粘度が低いので、ハイソリッド型塗料に適している。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリウレタンは、接着剤として、食品包装、靴、履き物、磁気テープバインダー、化粧紙、木材、構造部材などに適用され、また極低温用接着剤、ホットメルトの成分としても用いることができる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタン

プレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、バインダーとして、磁気記録媒体、インキ、鋳物、焼成煉瓦、グラウト材、マイクロカプセル、粒状肥料、粒状農薬、ポリマーセメントモルタル、レジンモルタル、ゴムチップバインダー、再生フォーム、ガラス繊維サイジングなどに使用可能である。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、繊維加工剤の成分として、防縮加工、防皺加工、撥水加工などに使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、シーラント・コーキングとして、コンクリート打ち壁、誘発目地、サッシ周り、壁式PC目地、ALC目地、ボード類目地、複合ガラス用シーラント、断熱サッシシーラント、自動車用シーラントなどに使用できる。

本発明のポリエーテルポリウレタン及び本発明のウレタンプレポリマーを使用したポリエーテルポリウレタンは、医療材料としての使用が可能であり、血液適合材料として、チューブ、カテーテル、人工心臓、人工血管、人工弁など；またディスポーザブル素材としてカテーテル、チューブ、バッグ、人工腎臓ポッティング材料などに使用できる。

本発明のウレタンプレポリマーは、末端を変性させた後に

UV硬化型塗料、電子線硬化型塗料、フレキソ印刷版用の感光性樹脂組成物、光硬化型の光ファイバー被覆材組成物などの原料として用いることができる。

以上に本発明のポリエーテルポリウレタン、ウレタンプレポリマー及び該ウレタンプレポリマーを用いたポリエーテルポリウレタンの用途例を述べたが、本発明はこれらの用途に限定して用いられるものではない。

発明を実施するための最良の形態

以下に挙げる製造例、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例及び比較例で用いたポリオキシテトラメチレングリコール（以下、屢々、「PTMG」と略す）を以下の製造例に従って合成した。

製造例 1

図 1 に示す製造システムを用いて PTMG を合成した。

初めに、重合触媒として用いるヘテロポリ酸触媒溶液を調製した。内容液を蒸留できるように、トの字管とその各先端に冷却器および蒸留物を貯留するためのナスフラスコが取り付けられた容量 2 ℓ の反応容器を用意した。反応容器に 1 ℓ のテトラヒドロフラン（THF）と 600 g のケイタングステン酸 12 水和物をこの順序で投入して、60℃で攪拌した。水と THF の共沸蒸気を反応容器から連続的に留去した。留去された水と THF の合計と同量の THF を 10 分間隔で追加しながら、反応容器中の溶液の比重を測定した。溶液の比重が 2.07 になった時点で反応を停止して、比重 2.1 の触媒溶液を得た。

攪拌機 1 と還流冷却器を備えた 500 ml の反応装置 2 に、

上記の触媒溶液 (CS) 180 ml を触媒として仕込み、これに THF (モノマー) 240 ml を加え、THF 有機相と水性 THF 触媒相の 2 相からなる反応系を得、得られた反応系を攪拌した。温度を 60℃、単位反応液容量当たりの攪拌動力 (P/V) を 1.95 kW/m^3 に設定した反応装置 2 に THF を 64 ml/hr の速度で供給した。THF の滞留時間 (V/F) は 6.6 hr であった。反応中は、反応装置 2 内の水性 THF 触媒相の比重が 2.07 で一定となるように、水供給槽 3 から反応装置 2 へ水を供給した。また、反応液の一部を第 1 相分離槽 4 に送液して、相分離した上層である THF 有機相を THF の供給速度と同一の速度で抜き出すと共に、下層の水性 THF 触媒相 (CP) を反応装置 2 へ還流した。

第 1 相分離槽 4 から抜き出した重合反応液を蒸留器 5 に供給し、未反応モノマーを留去し、重合反応液中の THF 含有量を 45～50 重量% に調整した PTMG の濃縮液を得た。

上記の工程を 50 時間連続的にを行い、安定運転時に得られた濃縮液 100 g を取り出し、以下の工程に付した。

濃縮液 100 g を第 2 相分離槽 6 に入れ、これに n-オクタン (S) 120 g を添加して、室温で約 5 分間攪拌した。その後、約 5 分間静置して、水性 THF 触媒相 (CP) と有機相の二液相に分離させた。上層の有機相を取り出し、得られた PTMG を含む溶液 200 g を 50℃ の湯浴中に浸けられ

た容量 500 ml のナスフラスコに入れた。この溶液を、ポンプを用いて 100 g / Hr の速度で吸着カラム 7 に送液した。吸着カラム 7 は活性炭 (AC) 1 kg を充填したカラムであり、外部ジャケットに 45 °C の温水を循環して、内温を 40 °C 以上に保持している。

吸着カラム 7 を通過した溶出液 (約 200 g) を 100 °C の油浴中に浸けられた容量 300 ml のナスフラスコに加えた。このナスフラスコには、理論段数 10 段相当のオールダショウ蒸留塔 8 が装備されている。ナスフラスコ内の溶液を攪拌しながら常圧で蒸留し、THF を留去した。蒸留後の残留液を第 3 相分離槽 9 として用いられる容量 300 ml の分液ロートに入れて、PTMG を主成分とする相と n-オクタン (S) を主成分とする相とに二相分離した。下層の PTMG 相 (約 30 g) を取り出し、これを 0.1 Torr 以下の減圧および 100 °C に保持された減圧蒸留器 10 で 20 分間蒸留して、n-オクタン、THF、オリゴマー等の低沸点物質 (LBPS) を留去し、PTMG を得た。得られた PTMG は約 23 g であった。

得られた PTMG (A) の数平均分子量は 1840、分子量分布 (M_w / M_n) は 1.60、分子量が全 PTMG 分子の数平均分子量の 6 倍以上である高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子の含有量 (以下、「高分子量 PTMG 分子含有量」と称す) は 2.29% だった。これらの値は

以下に示す条件下で行ったゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求められた値である。

P T M G（A）のクロマトグラムであって、分子量分布を示す図を図2に示した。図2の横軸は分子量の対数（log）、縦軸は全P T M G分子の合計重量に対する各分子の重量%、破線と横軸との交点は数平均分子量の対数値を示す。数平均分子量（1840； $\log M_n = 3.26$ ）の6倍（11040； $\log M_w = 4.04$ ）以上のP T M G分子の量を斜線の面積で示す。ピークの総面積に対する斜線部分の比は2.29%である。

又、I P Cーマス分析によって求めたタングステン（W）含有量に基づくヘテロポリ酸含有量は270重量ppbだった。

以下に本願における、末端基定量法、GPC、I P Cーマス分析及びE型粘度測定の実施条件を記載する。

末端基定量法

末端基定量法は、分析化学便覧改訂三版（日本分析化学会編）の第353頁に記載の無水酢酸とピリジンによる方法を使用した。

GPC分析条件

測定装置：Shodex GPC system 11（日本国、昭和電工（株）

製)

カラム : Shodex OH pack SB806M を 2 本、Shodex OH pack
SB802.5 を 1 本 (共に日本国、昭和電工(株)製)

検出器 : 示差屈折計

温度 : 60℃

溶離液 : LiBr 0.02 mol/l のジメチルアセトアミド
溶液

溶離液の流速 : 1.0 ml/min

試料注入量 : 0.8% 溶液 (溶離液に溶解) 100 μ l

標準サンプル : PTMG { Mn = 547,000 (Mw/Mn = 1.35)、
Mn = 283,000 (Mw/Mn = 1.08)、Mn = 99,000 (Mw/Mn =
1.08)、Mn = 67,000 (Mw/Mn = 1.04)、Mn = 35,500 (Mw/Mn
= 1.06)、Mn = 15,000 (Mw/Mn = 1.09)、Mn = 6,700 (Mw/Mn
= 1.13)、Mn = 2,170 (Mw/Mn = 1.12)、Mn = 1,300 (Mw/Mn
= 1.12)、Mn = 650 (Mw/Mn = 1.18)} 及び THF モノマー

ICP-マス分析

石英ルツボに PTMG 約 5 g を入れて加熱し、PTMG を
煅焼させた。煅焼した PTMG に 2 ml の 35% 塩酸溶液を
加え、更に加熱して PTMG を分解した。溶解した PTMG
に内部標準となるインジウム (In) の 1 ppm 水溶液 0.
1 ml を加え、更に水を加えて全容積を 25 ml とした。得
られた PTMG 溶液をサンプルとし、ICP-MS 型式 PQ

Ω（英国、V G エレメンタル社製）による I C P マス分析を行ない、タングステン（W）の検量線を用いて W の含有量を求めた。

尚、W の含有量を求めるための検量線は、種々の濃度（5 ～ 10,000 重量 p p b）の検量線用タングステン標準液（タングステンの 35 % 塩酸溶液に内部標準となる I n の 1 p p m 水溶液 0.1 m l を加え、水で全容積を 25 m l としたもの）を用いて作製した。

E 型粘度

測定装置：E 型粘度計（コントローラー E 2；日本国、東京計器社製）及び循環恒温槽（V C H - 4；日本国、東京計器社製）

温度：40℃

ローター回転数：20 r p m

製造例 2

触媒溶液として、比重 1.8 のリンモリブデン酸溶液 80 m l を用い、T H F の仕込み量を 340 m l、T H F の供給速度を 42 m l / h r、T H F の滞留時間 V / F を 10 時間、攪拌動力 P / V を 2.3 k W / m³ とした以外は製造例 1 と同様に P T M G（B）を合成した。得られた P T M G（B）の数平均分子量は 870、分子量分布は 1.70、高分子量

P T M G 分子含有量は 4.35%、ヘテロポリ酸含有量は 320 重量 p p b であった。

上記の製造例で合成した P T M G 以外に、以下の市販の P T M G を比較例において使用した。市販の P T M G についても、数平均分子量、分子量分布、高分子量 P T M G 分子含有量、ヘテロポリ酸含有量及び粘度をそれぞれ上記の方法で分析し、表 1 に示した。

P T M G (E) : 日本国、保土谷化学社製の「ポリテトラメチレングリコール P T G 2 0 0 0」

P T M G (F) : 日本国、保土谷化学社製の「ポリテトラメチレングリコール P T G 1 0 0 0」

P T M G (G) : ドイツ国、BASF AG 製のポリテトラメチレンエーテルグリコール 1 0 0 0

P T M G (K) : ドイツ国、BASF AG 製のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2 0 0 0

P T M G (L) : 米国、Du Pont 社製のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2 0 0 0

P T M G (M) : 日本国、三菱化学社製のポリテトラメチレンエーテルグリコール 2 0 0 0

P T M G (P) : 日本国、三菱化学社製のポリテトラメチレンエーテルグリコール 1 0 0 0

表1 PTMGの特性

[illegible]

以下の実施例及び比較例において、得られたポリエーテルポリウレタン及びウレタンプレポリマーの物性は、以下の方法により評価した。

① N C O 基濃度

N C O 基濃度（重量％）はアミン当量法で測定した。具体的には、ウレタンプレポリマーに過剰の *n*-ジブチルアミンを加えてイソシアネート基と反応させ、反応終了後、未反応の *n*-ジブチルアミンを塩酸／メタノールで逆滴定することにより求めた。

② H D I 含有量

H D I 含有量（重量％）とは、ウレタンプレポリマー中に残存する未反応の H D I の量であり、以下の条件で行ったガスクロマトグラフィーより求めた。

測定装置：G C - 8 A F I D（日本国、島津社製）

カラム：1 m ガラスパックドカラム

充填剤：シリコン O V - 1 7

カラム温度：1 2 0 °C

キャリアガス：窒素 4 0 ~ 6 0 m l / m i n

インジェクション温度：1 7 0 °C

F I D（検出器）温度：1 7 0 °C

サンプル打ち込み量：0 . 8 μ l

内部標準物質：ニトロベンゼン

試料：ウレタンプレポリマーを酢酸エチルに10%濃度で溶解したもの。

③ 乾燥性

J I S K 5 4 0 0 の指触法で評価し、相対的に乾燥しているものを乾燥性良好とした。

④ 硬度

J I S K 6 3 0 1 に従いA硬度を測定した。

⑤ 破断伸度及び破断強度

J I S K 6 3 0 1 (3号ダンベル型試験片を使用)又はJ I S K 6 2 5 4 に準じて測定した。

⑥ ダンロップ反発弾性

B S 9 0 3 に基づき、室温で測定した。

⑦ 粘弾性指数

化学架橋や永久的な絡み合いによる弾性への寄与の尺度の第一近似とみなされる $2C_1$ は、次の Mooney-Rivlin の式：

$$\sigma = 2C_1 (\alpha - \alpha^{-2}) + 2C_2 (1 - \alpha^{-3})$$

(式中、 α は伸張比、 σ は公称応力、 $2C_2$ は物理的な架橋による弾性への寄与の尺度を表わす。)

に基づいて算出した。

具体的には、ポリエーテルポリウレタンの伸度 ε と公称応力 σ (初期断面積当たりの荷重)をJIS K 6254に準じて(但し、試験片は幅5mm、厚さ2mm、チャック間距離30mmの短冊状シートを用い、引張速度は10mm/min(33.33%/min)として)測定し、図3のグラフの縦軸より σ を、横軸より α を $\alpha = \varepsilon + 1$ の関係式を用いて換算して求めた。得られた伸張比 α と公称応力 σ を用いて $\sigma/(\alpha - \alpha^{-2})$ と $1/\alpha$ をプロットし、その切片より $2C_1$ を求めた。

⑧ 貯蔵弾性率及び損失弾性率(動的粘弾性)

長さ15mm×幅4mm×厚み2mmの試験片を用い、ポリエーテルポリウレタンの貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' を測定装置(直読式動的粘弾性測定器レオバイブロンDDV-II C型;日本国、オリエンテック(株)製)を用いて、周波数110Hz、温度-150℃~250℃で測定した。また、損失正接 $\tan\delta$ (損失弾性率の貯蔵弾性率に対する比)も得られたデータから求めた。

⑨ 偏光顕微鏡による観察

ポリエーテルポリウレタンシートから切り出した極薄片を偏光顕微鏡（OPTIPHOTO 2-POL；日本国、ニコン社製）を用いて直交ニコル下、観察を行った。更に、鋭敏色検板を顕微鏡に挿入し、球晶の配向を観察した。

実施例 1

温度計、冷却器、攪拌器を備えた 2ℓ のフラスコにヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）を 616 g、PTMG（A）を 450 g 仕込み（NCO 基／OH 基モル比＝1.5）、攪拌しながら温度 100℃で 1 時間反応させた。得られた反応液を薄膜蒸留器を用いて、温度 160℃、真空度 0.2 mmHg で蒸留し未反応の HDI を除去してウレタンプレポリマー PA を 525 g 得た。得られたウレタンプレポリマー PA は、NCO 基濃度が 3.8 重量％、HDI 含有量が 0.1 重量％であった。得られたプレポリマーを目視で評価したところ、流動性は良好であった。ウレタンプレポリマーの調製に用いた原料の仕込み量と得られたウレタンプレポリマーの特性を表 2 に示す。

ポリカプロラクトンポリオール（Mn：850、官能基数：3）（プラクセル 308；日本国、ダイセル化学工業社製）と HDI を、NCO 基／OH 基モル比が 1.5 となるように表 2 に示す仕込み量で用い、上記と同様の方法でプレポリ

マー P P C L を調製した。得られたプレポリマー P P C L の流動性は、プレポリマー P A と比較して劣っていた。プレポリマー P P C L の重合条件と特性を表 2 に示す。

7.08 重量部のウレタンプレポリマー P A と 7.08 重量部のプレポリマー P P C L を混合して塗料組成物用の硬化剤を調製した。調製した硬化剤に、主剤となるアクリルポリオール（OH 価：50 mg KOH / g、Tg：70℃）（アクリディク A 801；日本国、大日本インキ化学工業社製）を 25 重量部加えて混合溶液を得た。得られた混合溶液の粘度がフォードカップ #4 で 15 秒になるようにトルエンで希釈し、塗料組成物を得た。得られた塗料組成物を 15 cm × 15 cm のポリプロピレンからなる基板にスプレー塗装し、温度 20℃、湿度 60 RH% で 1 週間乾燥した。塗膜を基板から剥がし、厚さ 100 μm のシートを得た。得られたシートの破断伸度及び破断強度を J I S K 6 3 0 1 に準じて

（但し、試験片には幅 10 mm、チャック間距離 50 mm、厚さ 100 μm の短冊状シートを用い、引張速度は 100 % / min とした）-30℃で測定したところ、破断伸度が 145 %、破断強度が 122 kgf / cm² と良好であった。又、乾燥性も良好であった。更に、シートは柔軟性に富んでいた。塗料組成物の組成を塗膜の物性と共に表 3 に示す。

また、調製した硬化剤を、主剤となるフッ素系ポリオール（ルミフロン 2000；日本国、旭ガラス社製）と混合し、

得られた混合溶液を用いてフィルムを作製した。目視でフィルムを評価したところ、濁りがなく、本発明のウレタンプレポリマーを用いた硬化剤はフッ素系ポリオールとの相溶性は良好であることが判明した。

実施例 2

P T M G (A) の代わりに、P T M G (A) よりも小さい M n を有する P T M G (B) を用い、N C O 基 / O H 基モル比が 1.5 となるように表 2 に示す仕込み量で P T M G と H D I を用いる以外は実施例 1 と同様の方法でウレタンプレポリマー P B を重合した。ウレタンプレポリマー P B の特性を表 2 に示す。

得られたウレタンプレポリマー P B を使用し、表 3 の組成を用いる以外は実施例 1 と同様に塗料組成物を調製した。実施例 1 と同様に塗膜を作製し、その物性を評価した。更に、本発明のウレタンプレポリマーを用いた硬化剤とフッ素系ポリオールとの相溶性を実施例 1 と同様に評価した。評価結果を表 3 に示す。

比較例 1

P T M G (A) の代わりに、P T M G (A) と類似の M n を有する P T M G (E) を用い、N C O 基 / O H 基モル比が 1.5 となるように表 2 に示す仕込み量で P T M G と H D I を

用いる以外は実施例 1 と同様の方法でウレタンプレポリマー P E を重合した。ウレタンプレポリマー P E の特性を表 2 に示す。ウレタンプレポリマー P E は、ウレタンプレポリマー P A と比較して、ワックス状で流動性がなかった。

得られたウレタンプレポリマー P E を使用し、表 3 の組成を用いる以外は実施例 1 と同様に塗料組成物を調製した。

実施例 1 と同様に塗膜を作製し、その物性を評価した。塗膜の物性を表 3 に示す。塗膜の乾燥性は、類似の M n を有する P T M G を用いた実施例 1 と比べて劣っていた。

また、ウレタンプレポリマー P E とプレポリマー P P C L を混合して調製した塗料組成物用の硬化剤について、実施例 1 と同様にフッ素系ポリオールとの相溶性を目視で評価した。その結果、相溶性の評価用に作成したフィルムは、類似の M n を有する P T M G を用いた実施例 1 で作成したフィルムと比べて非常に濁っており、相溶性が不十分であることが判明した。

比較例 2

P T M G (A) の代わりに、P T M G (B) と類似の M n を有する P T M G (F) を用い、N C O 基 / O H 基モル比が 1.5 となるように表 2 に示す仕込み量で P T M G と H D I を用いる以外は実施例 1 と同様の方法でウレタンプレポリマーを調製した。得られたプレポリマー P F の流動性は、プレポ

リマー P B と比較してやや劣っていた。ウレタンプレポリマー P F の特性を表 2 に示す。

得られたウレタンプレポリマー P F を使用し、表 3 の組成を用いる以外は実施例 1 と同様に塗料組成物を調製した。実施例 1 と同様に塗膜を作製し、その物性を評価した。塗膜の物性を表 3 に示す。塗膜の乾燥性は、類似の M n を有する P T M G を用いた実施例 2 と比べて非常に劣っていた。

また、ウレタンプレポリマー P F とプレポリマー P P C L を混合して調製した塗料組成物用の硬化剤について、実施例 1 と同様にフッ素系ポリオールとの相溶性を目視で評価した。その結果、相溶性の評価用に作成したフィルムは、類似の M n を有する P T M G を用いた実施例 2 で作成したフィルムと比べて濁りが見られ、相溶性が不十分であることが判明した。

表2 プレポリマーの原料と仕込み量、並びにプレポリマーの特性

プレポリマー		PA	PB	PE	PF	PPCL
原料	PTMG	A	B	E	F	PCL*
	PTMG量 (g)	450	350	450	350	213
	HDI量 (g)	616	1013	597	953	945
収量 (g)		525	480	524	472	330
特性	NCO基濃度 (wt%)	3.8	6.9	3.7	6.6	9.4
	HDI含有量 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	流動性	○	○	×	△	×

* : PCLはPTMG以外のポリオールである。

表3 塗料組成物の組成およびその物性

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ウレタンプレポリマー	PA	PB	PE	PF
NCO濃度 (wt%)	3.8	6.9	3.7	6.6
重量部	7.08	5.75	7.15	5.85
その他のプレポリマー	PPCL	PPCL	PPCL	PPCL
NCO濃度 (wt%)	9.4	9.4	9.4	9.4
重量部	7.08	5.75	7.15	5.85
アクリディクA801				
重量部	25.0	25.0	25	24
乾燥性	○	○	△	×
破断伸度 (%)	145	110	123	100
破断強度 (kgf/cm ²)	122	150	110	132
フッ素系ポリオール との相溶性	○	○	×	△

実施例 3

温度計、冷却器、攪拌器を備えた、2ℓのフラスコに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を110g、製造例2で合成したPTMG(B)を200g仕込み、攪拌しながら、温度60℃で5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。得られたプレポリマーに1,4-ブタンジオール(以下、屢々これを「1,4-BD」と称す)を19g添加し数分間混合後、ガラスモールドに注いでポリエーテルポリウレタンの3号ダンベル型試験片を得た。得られたシートを20℃の恒温室で1週間放置した後、硬度、破断強度及び破断伸度(JIS K6301)を測定した。結果を表4に示す。

比較例 3

PTMG(B)の代わりにPTMG(F)を同モル用いた以外は、実施例3と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを作製し、その物性を評価した。結果を表4に示す。

表 4 ポリエーテルポリウレタンシートの物性

	実施例 3	比較例 3
P T M G	B	F
硬度	8 8	8 8
破断強度 (kgf/cm ²)	4 6 5	4 6 0
破断伸度 (%)	5 9 0	5 4 0

実施例 4

P T M G (A) をセパラブルフラスコに秤量し、窒素雰囲気下、温度 80℃で約 2 時間減圧乾燥した。その後、N C O 基 / O H 基モル比が 3 . 3 0 となるように M D I を加え、窒素雰囲気下、油浴温度約 70℃でウレタンプレポリマーを合成した。

合成したウレタンプレポリマー 1 k g を 2 ℓ のベッセルに入れて、約 40 分間脱泡した。その後、プレポリマーの N C O 基と 1,4-B D の O H 基とのモル比が 1 . 0 3 となるように 1,4-B D を加え、およそ 90 秒間攪拌混合した。あらかじめ 130℃に加熱しておいた金型にウレタンプレポリマーと 1,4-B D からなる混合物を注型し、130℃で 2 時間架橋させた後、脱型した。得られたシートを更に 100℃で 24 時間の後架橋に付し、ポリエーテルポリウレタンシートを得た。このポリエーテルポリウレタンシートの破断強度と破断伸度を J I S K 6 2 5 4 に準じて (但し、試験

片は幅 5 mm、厚さ 2 mm、チャック間距離 30 mm の短冊状シートを用い、引張速度は 10 mm/min (33.3 %/min) として) 評価した。その結果、破断強度は 34.3 MPa、破断伸度は 990 % であった。更に、ポリエーテルポリウレタンシートの試験片を 110 °C に放置して黄変性を評価したところ、黄変性は小さかった。

実施例 5

P T M G (A) を脱泡してからセパラブルフラスコに 92 g (0.05 mol) 計量し、41.30 g (0.165 mol) の溶融した M D I を投入した (N C O 基 / O H 基モル比が 3.30 となるように計算した)。得られた混合物を 80 °C のオイルバスで加温しつつ、反応系に窒素を導入しながら攪拌して反応させた。N C O 基濃度をアミン当量法で測定し、O H 基の反応率が 100 % に達したところでウレタンプレポリマーの合成を終了した。得られたウレタンプレポリマーのうち 100 g をステンレス容器に採取し、7.54 g の 1,4-B D (0.0838 mol) (プレポリマーの N C O 基と 1,4-B D の O H 基とのモル比が 1.03) を加え、泡が入らないようにして直ちに 90 秒攪拌した。得られた混合物を金型に流し込み 130 °C で 90 分間加熱してさらに反応を行いポリエーテルポリウレタンシートを得た。得られたシートを金型から外し、更に 110 °C で 16 時間加熱して評

価用のポリエーテルポリウレタンシートを得た。

得られたポリエーテルポリウレタンシート（3号ダンベル試験片）の破断強度及び破断伸度（J I S K 6 3 0 1）、並びにダンロップ反発弾性を評価したところ、表5に示すように、破断強度、破断伸度及びダンロップ反発弾性に優れていた。

比較例 4

P T M G（A）の代わりに同モルのP T M G（K）を用いる以外は、実施例5と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを調製した。

得られたポリエーテルポリウレタンシートの破断強度及び破断伸度、並びにダンロップ反発弾性を評価した。その結果を表5に示す。

比較例 5

P T M G（A）の代わりに同モルのP T M G（L）を用いる以外は、実施例5と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを調製した。

得られたポリエーテルポリウレタンシートの破断強度及び破断伸度、並びにダンロップ反発弾性を評価した。その結果を表5に示す。

比較例 6

P T M G (A) の代わりに同モルの P T M G (M) を用いる以外は、実施例 5 と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを調製した。

得られたポリエーテルポリウレタンシートの破断強度及び破断伸度、並びにダンロップ反発弾性を評価した。その結果を表 5 に示す。

比較例 7

P T M G (A) の代わりに同モルの P T M G (E) を用いる以外は、実施例 5 と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを調製した。

得られたポリエーテルポリウレタンシートの破断強度及び破断伸度、並びにダンロップ反発弾性を評価した。その結果を表 5 に示す。

表 5 ポリエーテルポリウレタンシートの物性

	実施例 5	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
P T M G	A	K	L	M	E
破断強度 (kgf/cm ²)	5 1 0	4 8 1	2 2 3	3 8 0	4 4 7
破断伸度 (%)	6 1 0	6 0 0	5 3 0	5 9 0	5 8 0
ダンロップ反発弾性	6 7 . 5	6 6 . 4	6 4 . 6	6 6	6 6 . 4

実施例 6

P T M G (A) をセパラブルフラスコに秤量し、窒素雰囲気下、温度 80℃ で約 2 時間減圧乾燥した。その後、M D I の N C O 基と P T M G の O H 基とのモル比が 3 . 3 0 となるように M D I を加え、窒素雰囲気下、油浴温度約 70℃ でプレポリマーを合成した。ウレタンプレポリマーの合成は、N C O 基濃度をアミン当量法で測定し、水酸基がほぼ全て反応したことを確認して終了した。

合成したウレタンプレポリマー 1 k g を 2 ℓ のベッセルに入れて、約 40 分間脱泡した。その後、1, 4 - B D を、プレポリマーの N C O 基と 1, 4 - B D の O H 基とのモル比が 1 . 0 3 となるように加え、およそ 90 秒間攪拌混合した後、あらかじめ 130℃ に加熱しておいた金型に注型し、130℃ で 2 時間架橋させた後に脱型した。更に得られた成形品を 100℃ で 24 時間の後架橋に付し、ポリエーテルポリウレタンシートを得た。表 6 にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込み量を示す。

得られたポリエーテルポリウレタンシートを用い、図 3 に示すポリエーテルポリウレタンシートの応力-ひずみ関係曲線を作成した。更に、破断強度及び破断伸度、並びに粘弾性指数 $2C_1$ を求めた。破断強度及び破断伸度は J I S K 6 2 5 4 に準じて（但し、試験片は幅 5 m m、厚さ 2 m m、チャック間距離 30 m m の短冊状シートを用い、引張速度は 1

0 mm/min (33.33% / min) として) 評価した。
結果を表 6 に示す。

更に、得られたポリエーテルポリウレタンシートを用いて
損失正接 $\tan \delta$ 、及び貯蔵弾性率 E' の温度依存性を評価し、
図 4 と 5 に示した。

得られたポリエーテルポリウレタンシートの一部を用いて
顕微鏡観察用の試験片を作製した (長さ 0.5 cm、幅 0.5 cm、厚み 10 ~ 100 μ m)。試験片を直交ニコル下、
4,000 倍で撮影し、更に鋭敏色検板を用いて撮影した。
得られた偏光顕微鏡写真をそれぞれ図 6 (a) と 6 (b) に
示す。

比較例 8

P T M G (A) の代わりに P T M G (L) を用いた以外は
実施例 6 と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを
得た。表 6 にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用い
た原料と仕込み量を示す。

得られたポリエーテルポリウレタンシートを用い、図 3 に
示すポリエーテルポリウレタンシートの応力-ひずみ関係曲
線を作成した。更に、破断強度及び破断伸度、並びに粘弾性
指数 $2C_1$ を求めた。その結果を表 6 に示す。

更に、得られたポリエーテルポリウレタンシートを用いて
損失正接 $\tan \delta$ 、及び貯蔵弾性率 E' のそれぞれの温度依存性

を評価し、図4と5に示した。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕微鏡写真を撮影し、それぞれ図6(c)と6(d)に示した。

比較例9

P T M G (A) の代わりに P T M G (K) を用いた以外は実施例6と同様の方法でポリウレタンシートを得た。表6にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込み量を示す。

得られたポリエーテルポリウレタンシートを用い、図3に示すポリエーテルポリウレタンシートの応力-ひずみ関係曲線を作成した。更に、破断強度及び破断伸度、並びに粘弾性指数 $2C_1$ を求めた。その結果を表6に示す。

更に、得られたポリエーテルポリウレタンシートを用いて損失正接 $\tan \delta$ 、及び貯蔵弾性率 E' の温度依存性を評価し、図4と5に示した。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕微鏡写真を撮影し、それぞれ図6(e)と6(f)に示した。

比較例10

P T M G (A) の代わりに P T M G (M) を用いた以外は実施例6と同様の方法でポリウレタンシートを得た。表6にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込

み量を示す。

得られたポリエーテルポリウレタンシートを用い、図3に示すポリエーテルポリウレタンシートの応力-ひずみ関係曲線を作成した。更に、破断強度及び破断伸度、並びに粘弾性指数 $2C_1$ を求めた。その結果を表6に示す。

更に、得られたポリエーテルポリウレタンシートを用いて損失正接 $\tan\delta$ 、及び貯蔵弾性率 E' の温度依存性を評価し、図4と5に示した。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕微鏡写真を撮影し、それぞれ図6(g)と6(h)に示した。

比較例 11

PTMG(A)の代わりにPTMG(E)を用いた以外は実施例6と同様の方法でポリウレタンシートを得た。表6にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込み量を示す。

得られたポリエーテルポリウレタンシートを用い、図3に示すポリエーテルポリウレタンシートの応力-ひずみ関係曲線を作成した。更に、破断強度及び破断伸度、並びに粘弾性指数 $2C_1$ を求めた。その結果を表6に示す。

更に、得られたポリエーテルポリウレタンシートを用いて損失正接 $\tan\delta$ 、及び貯蔵弾性率 E' の温度依存性を評価し、図4と5に示した。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕微鏡写真を撮影し、それぞれ図6(i)と6(j)に示した。

表6 ポリウレタンの原料と仕込み量、並びにその物性

	実施例6	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
PTMG	A	L (市販品)	K (市販品)	M (市販品)	E (市販品)
PTMG/ MDI/ 1,4-BD モル比	1/ 3.30/ 2.25	1/ 3.31/ 2.22	1/ 3.33/ 2.26	1/ 3.30/ 2.24	1/ 3.28/ 2.22
破断強度 σ_b (Mpa)	34.3	31.9	31.9	32.6	31.9
破断伸度 ε_b (%)	993	912	896	980	900
2C ₁	0.92	0.76	0.77	0.83	0.76

図3から明らかなように、分子量分布の狭い特定のPTMGを用いた本発明のポリエーテルポリウレタンは、低い応力で高い伸びを示し、その後も伸びと応力は増加した。更に、表6からも明らかなように、破断強度及び破断伸度は共に比較例では得られない高い値を示した。又、粘弾性率2C₁についても比較例の値よりも大きく、この結果は、図6に示した顕微鏡写真と共に、本発明のポリエーテルポリウレタンのハードセグメントとソフトセグメントの相分離が良好なことを示している。図6(a)と6(b)に示した本発明のポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真には多くの明瞭な球

晶が観測され、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離が良好であることが明確である。このことは本発明のポリエーテルポリウレタンは弾性体としての特性に優れていることを示している。

又、図4と5に示すグラフより、分子量分布の狭いPTMGを用いた本発明のポリエーテルポリウレタンは、分子量分布の広いPTMGを用いた比較例のポリエーテルポリウレタンよりも均一な緩和分布を持っていると考えられる。具体的には、図4において本発明のポリエーテルポリウレタンが最も高い主分散ピーク（ $-100^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の間にある）を有し、その幅も最も狭かった。又、図5において、本発明のポリエーテルポリウレタンの貯蔵弾性率の、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の間にあるガラス転移域の傾きは、比較例のポリエーテルポリウレタンよりも急勾配を示した。これらのデータもまた、本発明のポリウレタンはハードセグメントとソフトセグメントの相分離が良好であることを示している。

実施例7

PTMG（A）のかわりにPTMG（B）を用いた以外は実施例6と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを得た。表7にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込み量を示す。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕

微鏡写真を実施例 6 と同様に撮影し、それぞれ図 7 (a) と 7 (b) に示した。

比較例 1 2

P T M G (A) の代わりに P T M G (P) を用いた以外は実施例 6 と同様の方法でポリエーテルポリウレタンシートを得た。表 7 にポリエーテルポリウレタンシートの調製に用いた原料と仕込み量を示す。

また、得られたポリエーテルポリウレタンシートの偏光顕微鏡写真を実施例 6 と同様に撮影し、それぞれ図 7 (c) と 7 (d) に示した。

表 7 ポリウレタンの原料と仕込み量

	実施例 7	比較例 1 2
使用 P T M G	B	P (市販品)
P T M G / MDI / 1, 4-BD モル比	1 / 3. 30 / 2. 24	1 / 3. 26 / 2. 22

図 7 (a) ~ (d) に示した偏光顕微鏡写真より明らかに、図 7 (a) と 7 (b) に示した本発明のポリエーテルポリウレタンの偏光顕微鏡写真には多くの明瞭な球晶が観測され、ハードセグメントとソフトセグメントの相分離が良好であることが確認された。

産業上の利用可能性

本発明のポリエーテルポリウレタンは、従来のポリエーテルポリウレタンよりも高い弾性率や弾性回復率、低い永久圧縮歪み、良好な低温特性、高い柔軟性を有し、べたつき感がなく、黄変しにくい被膜を形成することができるため、軟質フォーム、軟質モールドフォーム、半硬質フォーム、硬質フォーム、軟質RIM製品、硬質RIM製品、注型ポリウレタンエラストマー、熱可塑性エラストマー、混練型エラストマー等の種々の用途に用いることができる。又、本発明のウレタンプレポリマーを用いてポリエーテルポリウレタンを合成すると、上記の優れたポリエーテルポリウレタンを得ることができる。更に、本発明のウレタンプレポリマーを用いて塗料などの組成物を調製した場合、得られた組成物もまた硬化前の流動性、乾燥性、べたつき感のない被膜形成性などの優れた物性を有する。

請 求 の 範 囲

1. (A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、

(B) ポリオキシテトラメチレングリコール、及び

(C) 2個以上の水酸基を有する炭素数2～10のポリオール及び2個以上のアミノ基を有する炭素数2～10のポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤を含むポリエーテルポリウレタンであって、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするポリエーテルポリウレタン。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分子量分布が1.75以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して10重量%以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の6倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義され

る。

2. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が10～900重量ppbであることを特徴とする請求項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

3. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が2～5重量%であることを特徴とする請求項1に記載のポリエーテルポリウレタン。

4. (A) 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、及び
(B) ポリオキシテトラメチレングリコールを含むウレタンプレポリマーであって、

該ウレタンプレポリマーは末端イソシアネート基を有し、

該ポリオキシテトラメチレングリコールは、下記の(1)～(3)の特性を有することを特徴とするウレタンプレポリマー。

(1) 数平均分子量が500～4,000であり；

(2) ポリオキシテトラメチレングリコールの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で表される分

子量分布が 1.75 以下であり；及び

(3) 高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の合計重量に対して 10 重量% 以下であり、該高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子は、全ポリオキシテトラメチレングリコール分子の数平均分子量の 6 倍以上の分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコール分子と定義される。

5. 該ポリオキシテトラメチレングリコールのヘテロポリ酸含有量が 10 ~ 900 重量 p p b であることを特徴とする請求項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

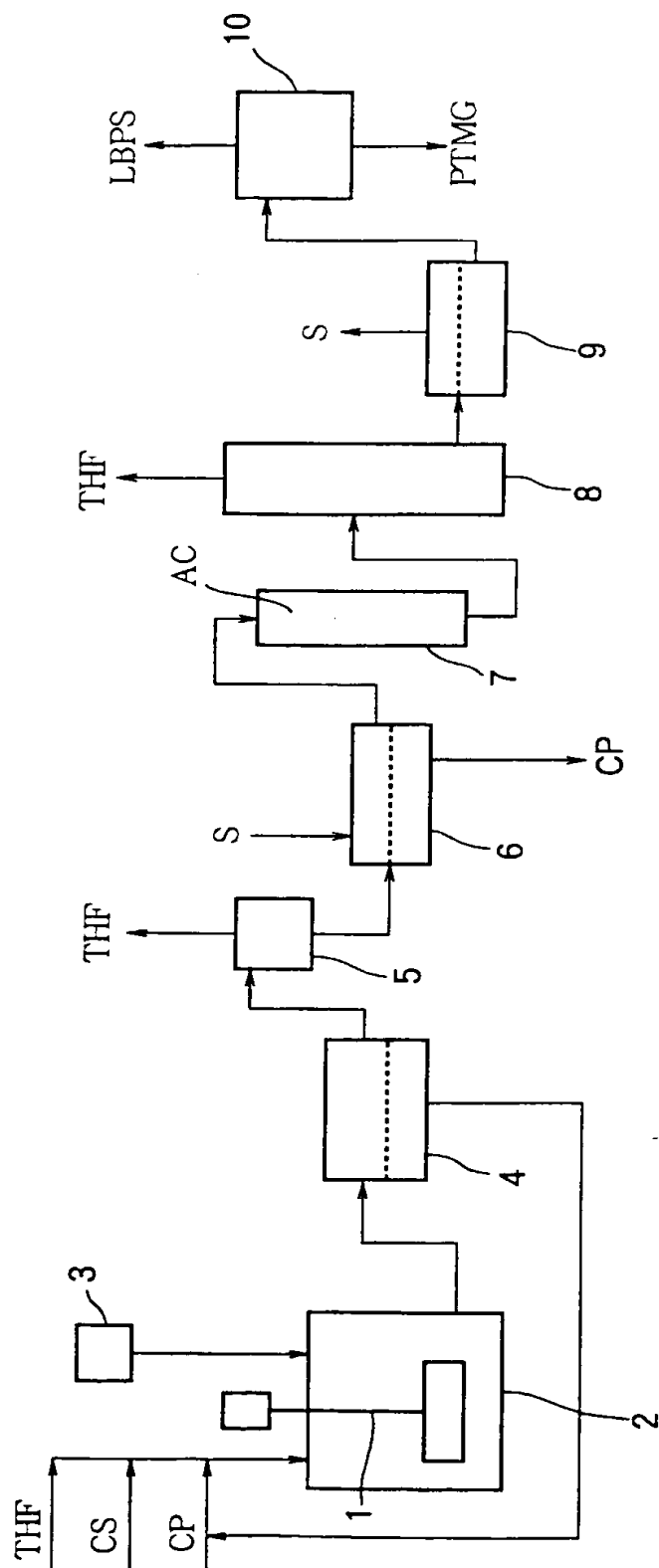
6. 該ポリオキシテトラメチレングリコールの高分子量ポリオキシテトラメチレングリコール分子含有量が 2 ~ 5 重量% であることを特徴とする請求項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

7. 該末端イソシアネート基の 1 部又は全部が修飾されて、イソシアネート基以外の官能基が少なくとも 1 つ付加によって導入されていることを特徴とする請求項 4 に記載のウレタンプレポリマー。

8. 該官能基が、（メタ）アクリロイル基及びシリル基からなる群より選ばれることを特徴とする請求項7に記載のウレタンプレポリマー。



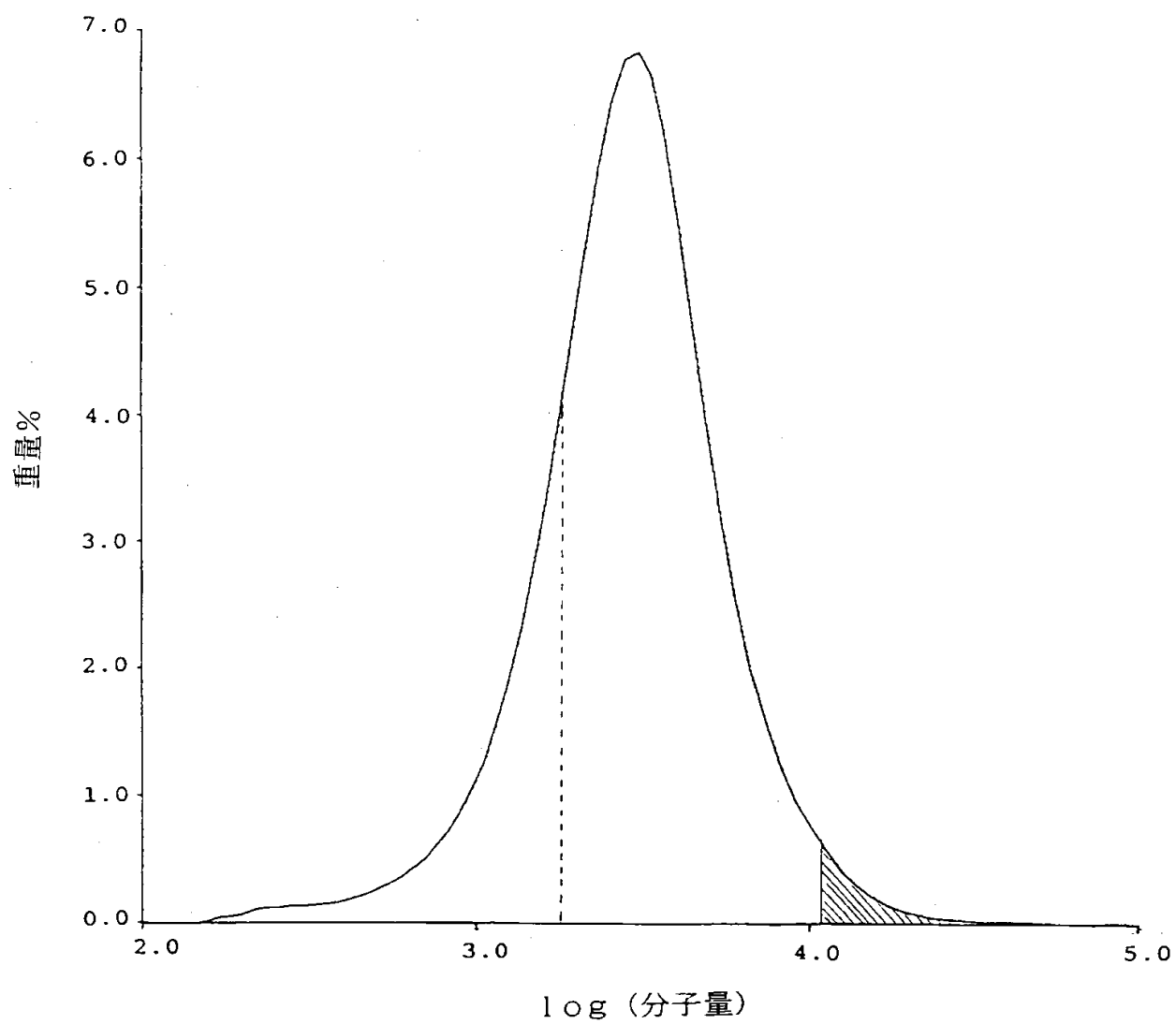
FIG.1





2 / 1 2

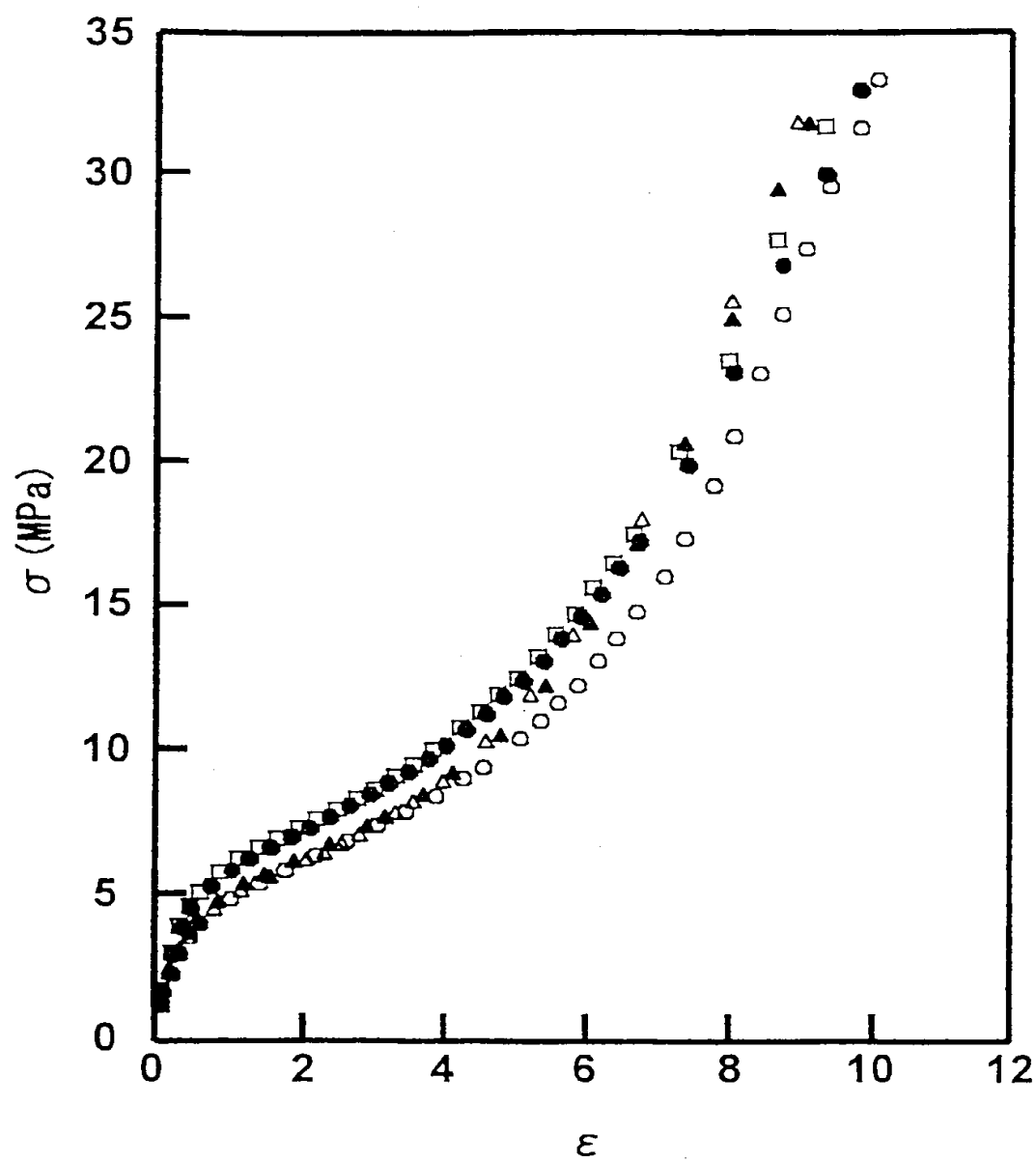
Fig. 2





3 / 1 2

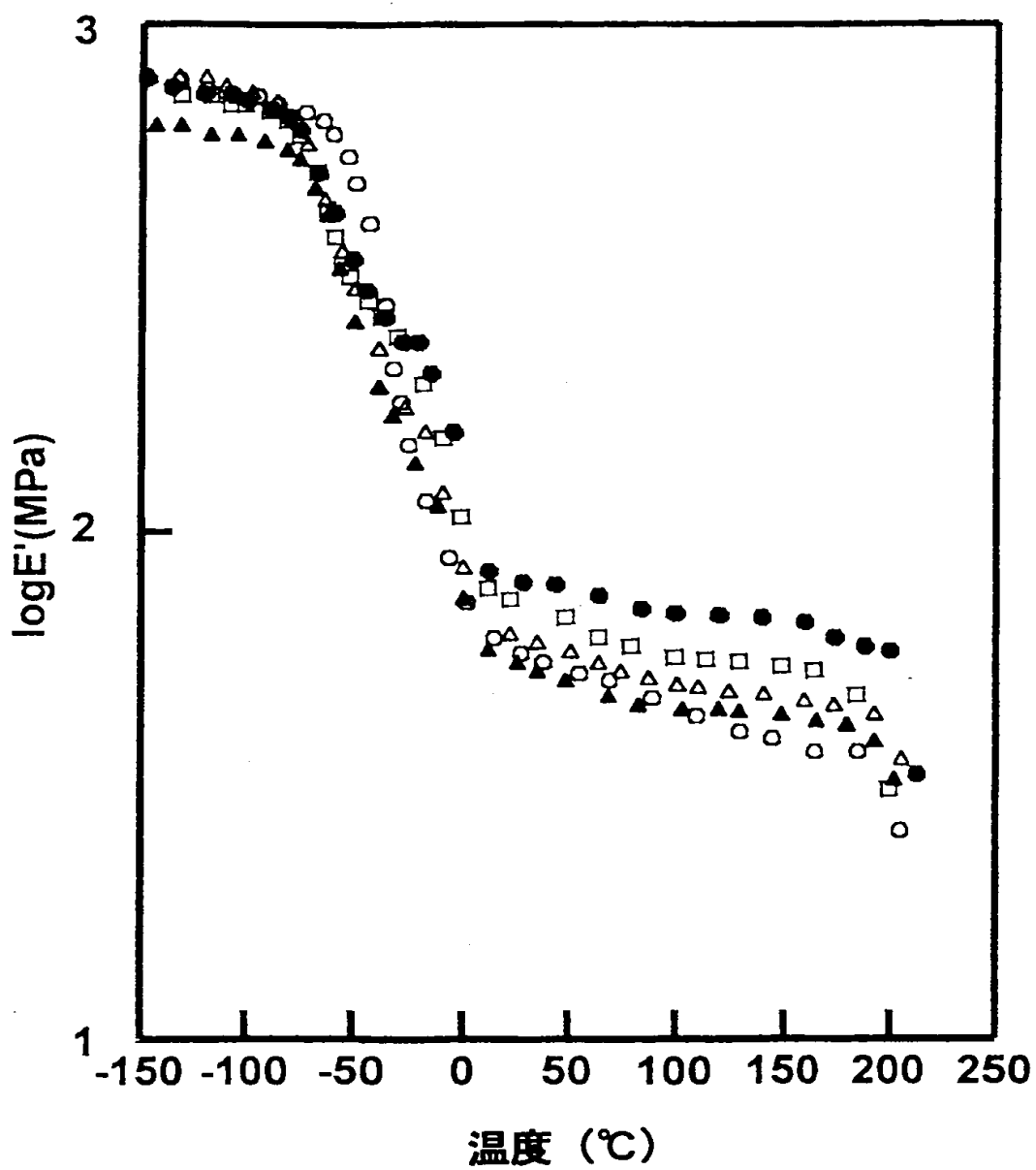
Fig. 3





4 / 1 2

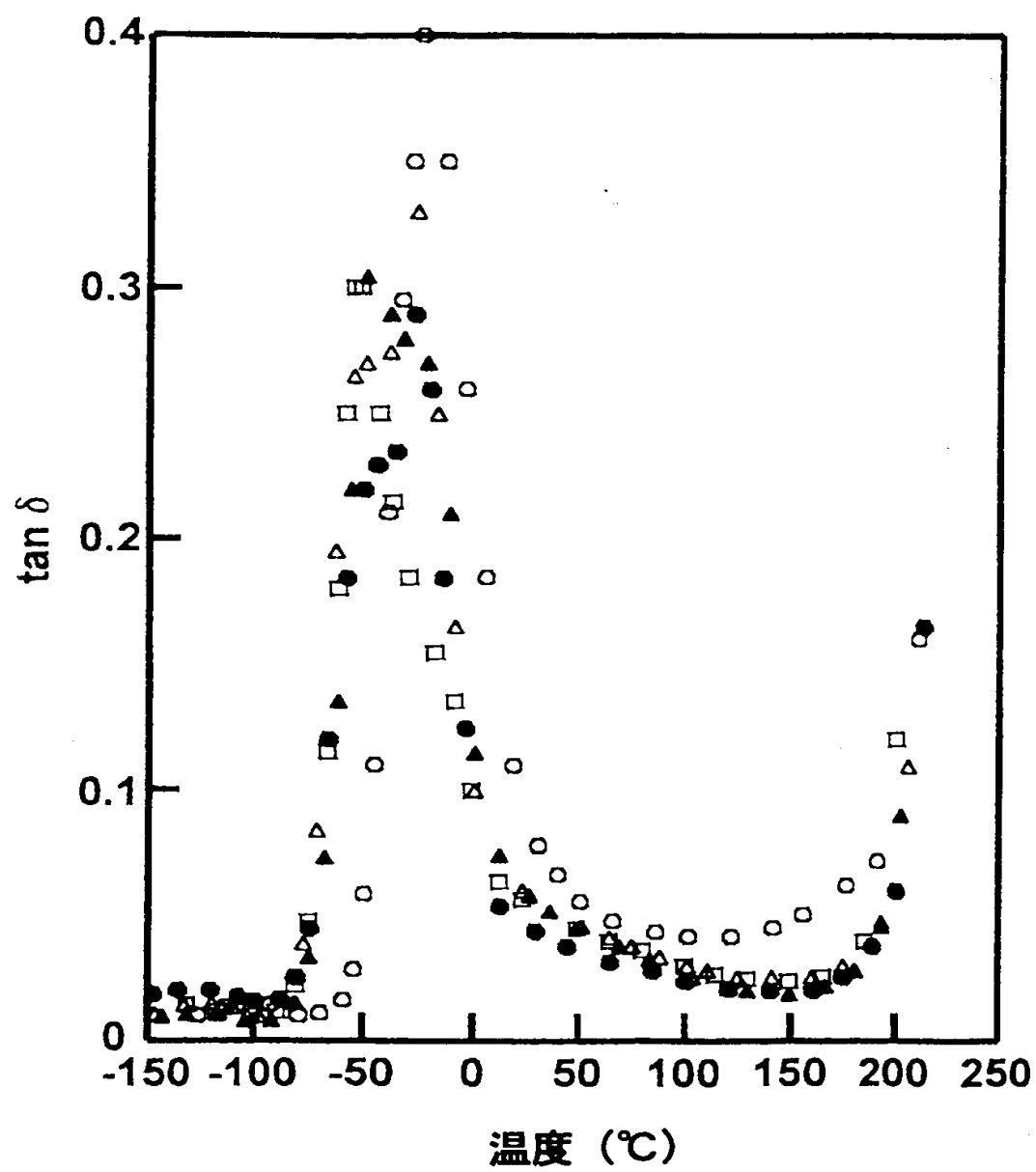
Fig. 4





5 / 1 2

Fig. 5





6 / 1 2

Fig. 6(a)

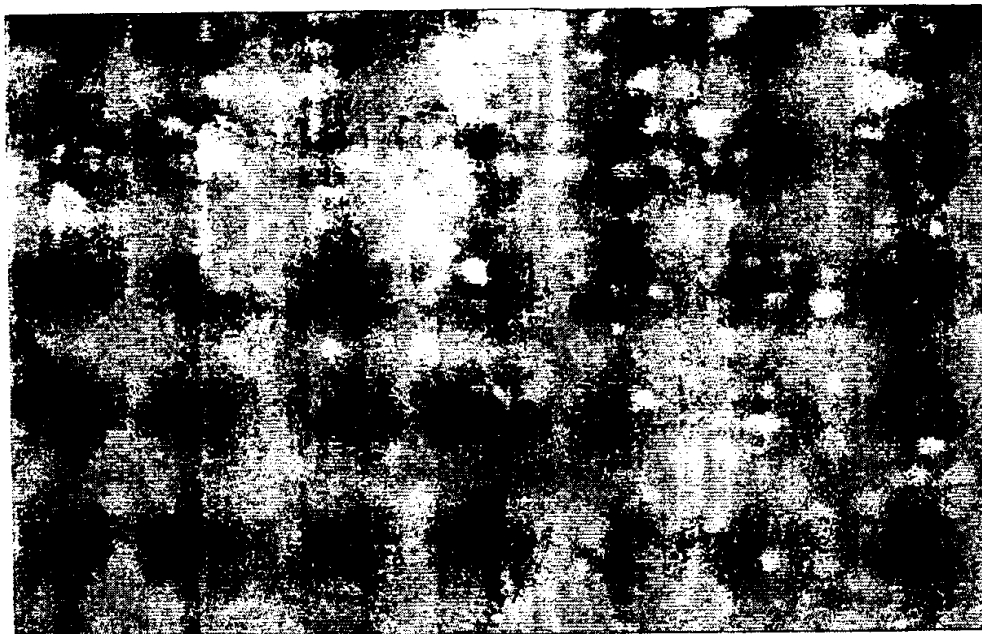
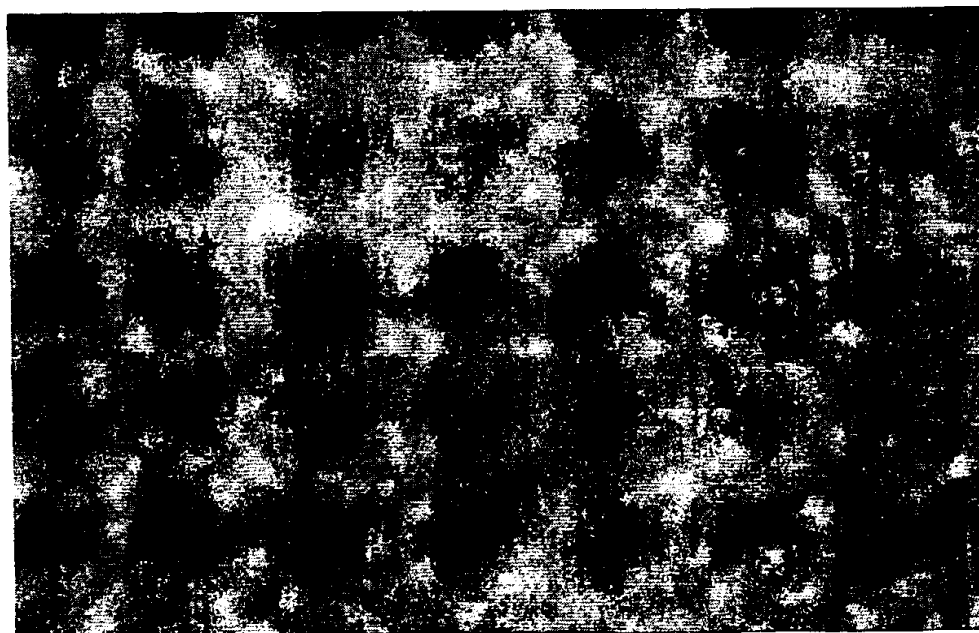


Fig. 6(b)





7 / 1 2

Fig. 6(c)

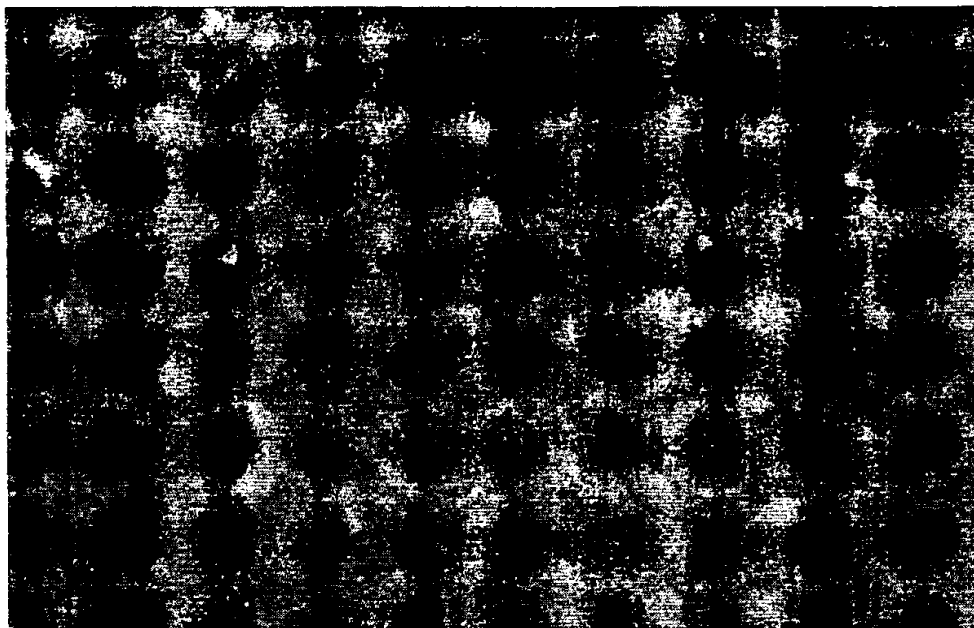
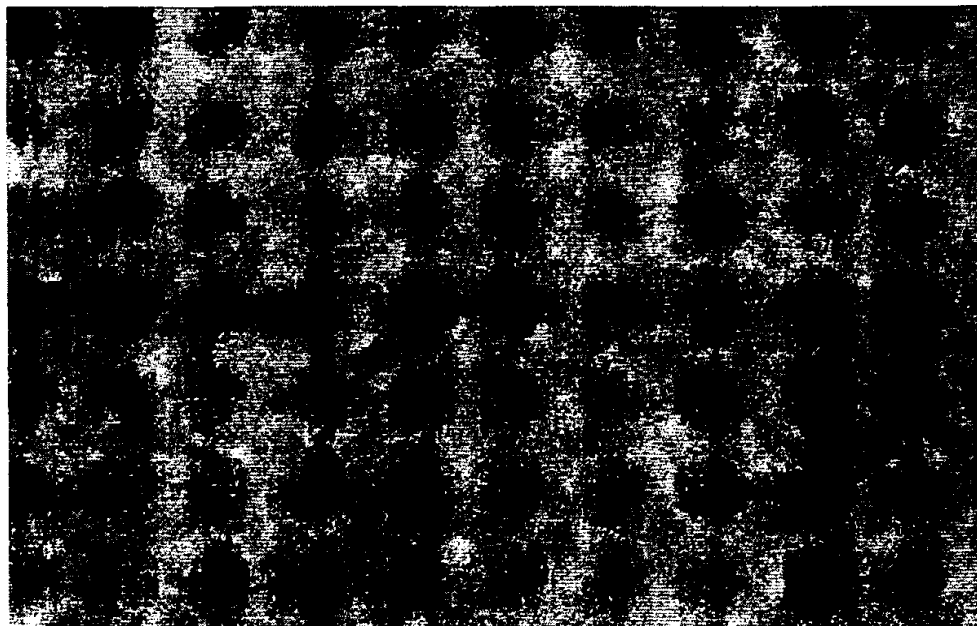


Fig. 6(d)





8 / 1 2

Fig. 6(e)

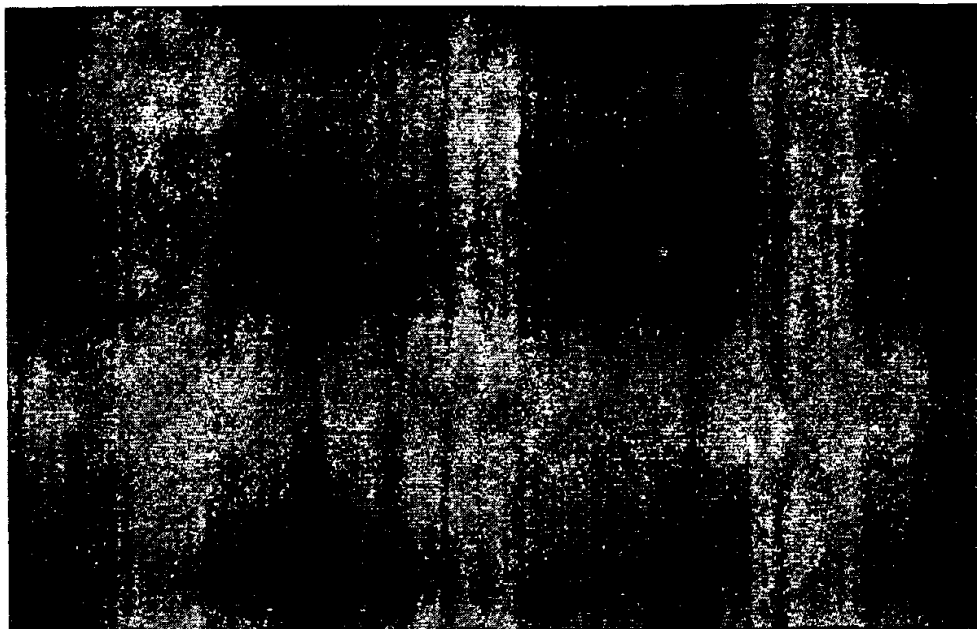
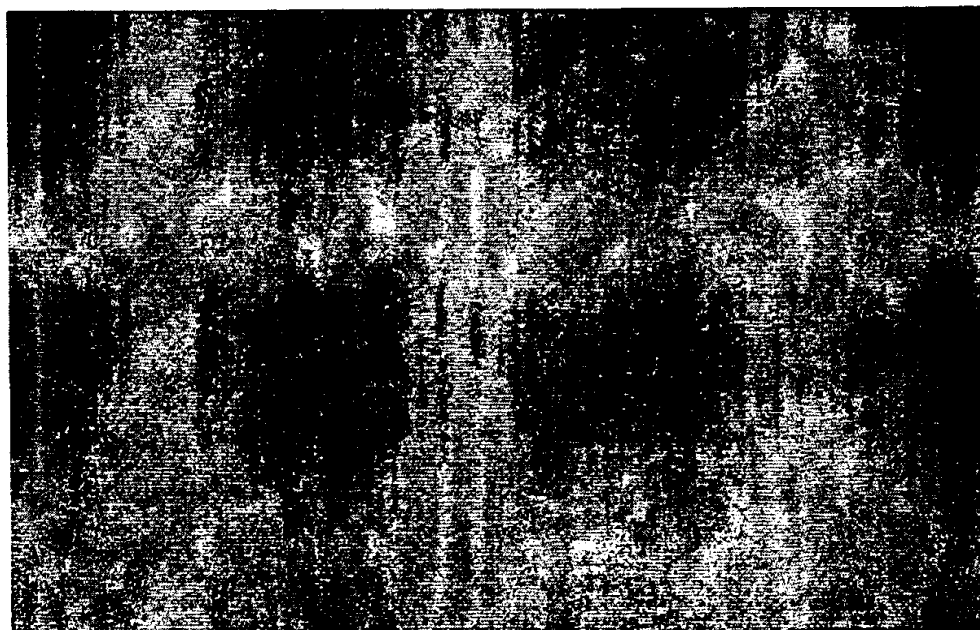


Fig. 6(f)





9 / 1 2

Fig. 6 (g)

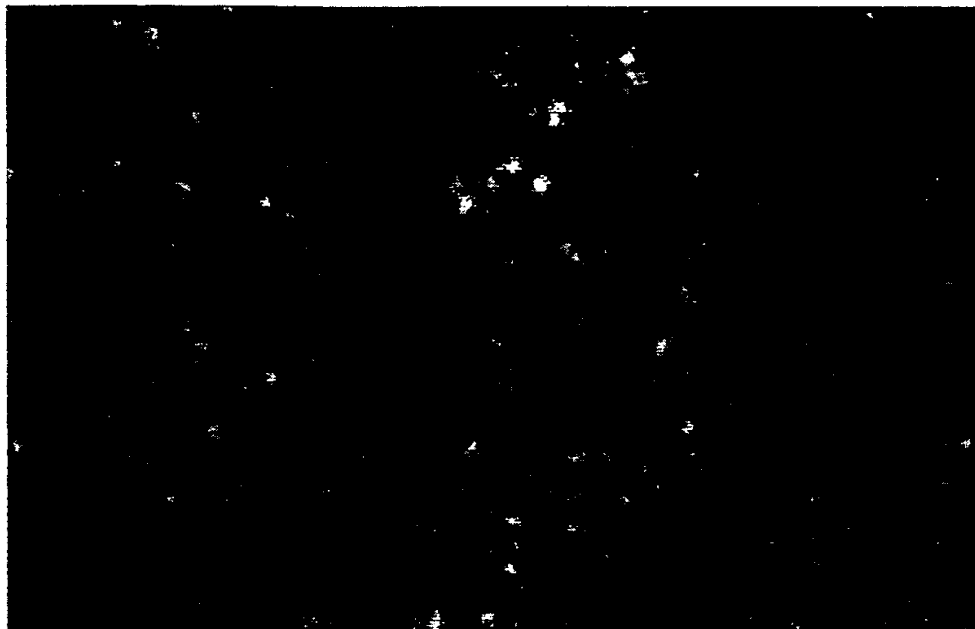


Fig. 6 (h)





1 0 / 1 2

Fig. 6(i)

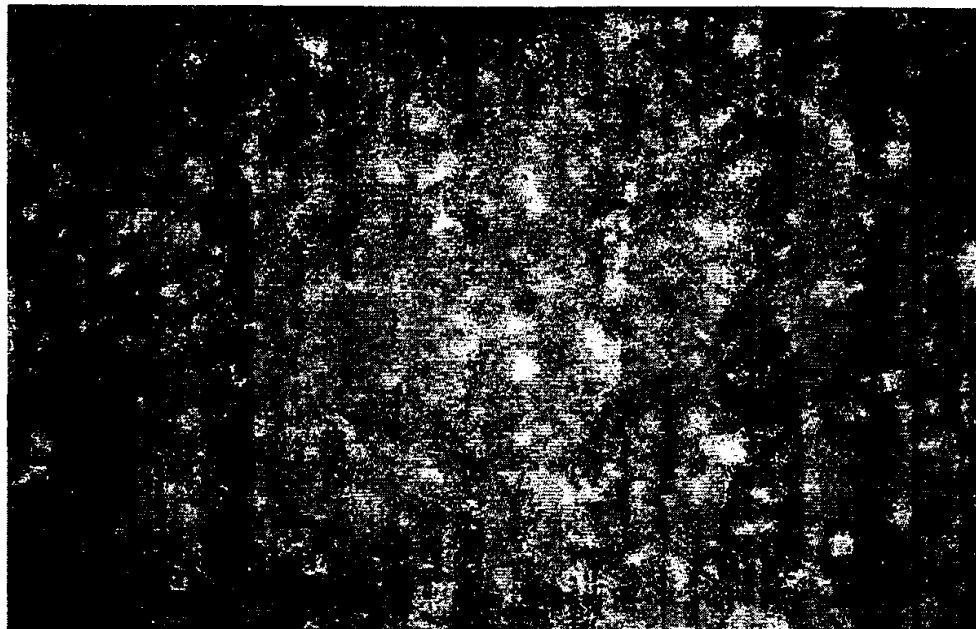
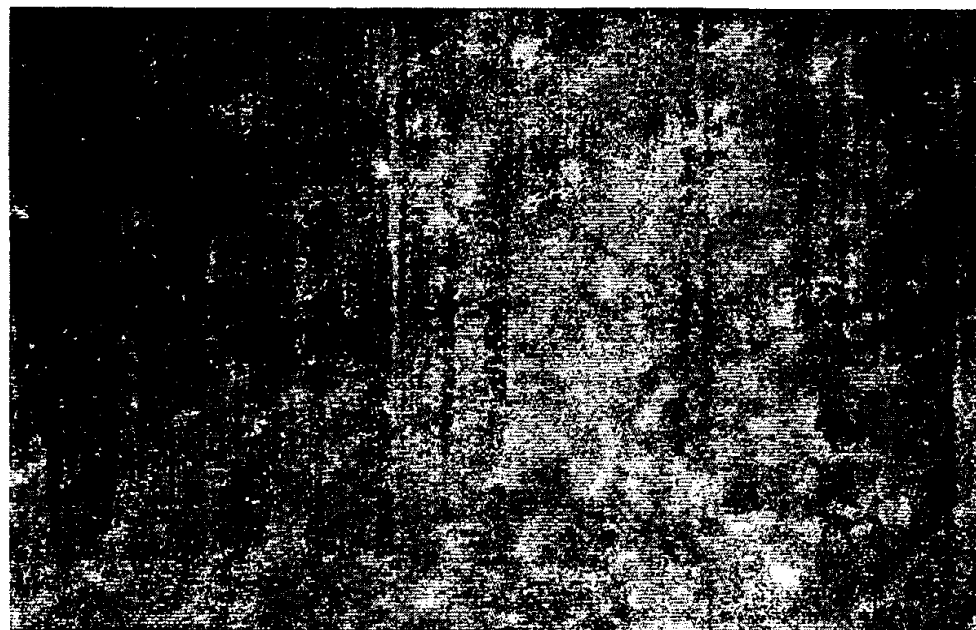


Fig. 6(j)





1 1 / 1 2

Fig. 7(a)

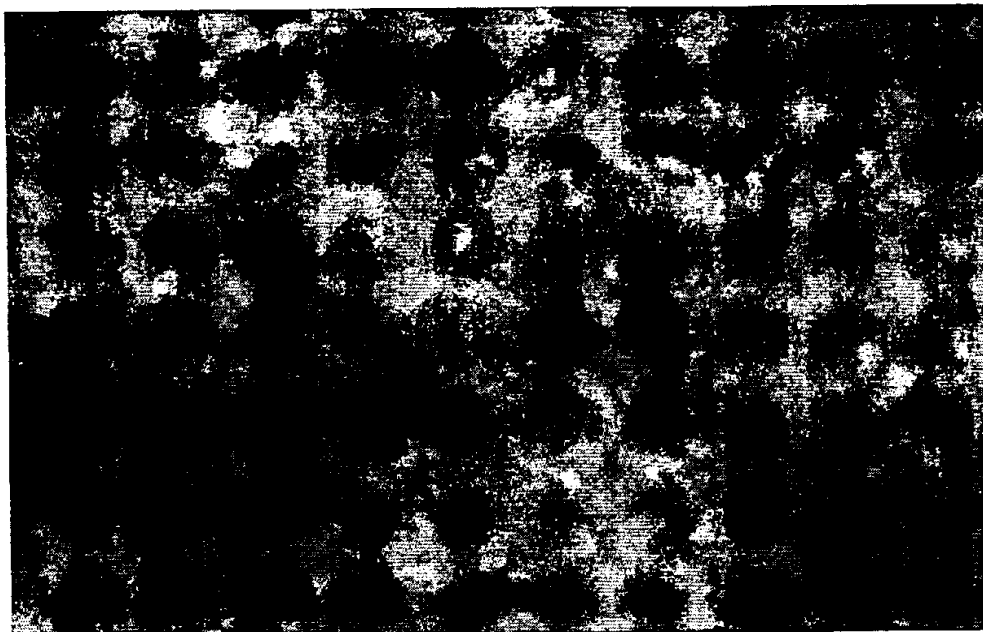
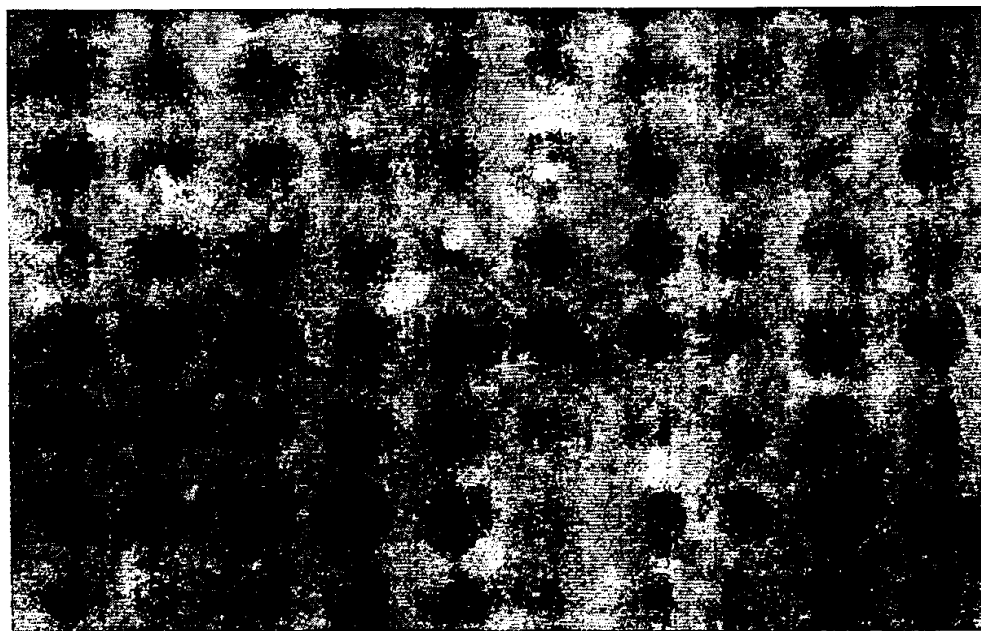


Fig. 7(b)





1 2 / 1 2

Fig. 7 (c)

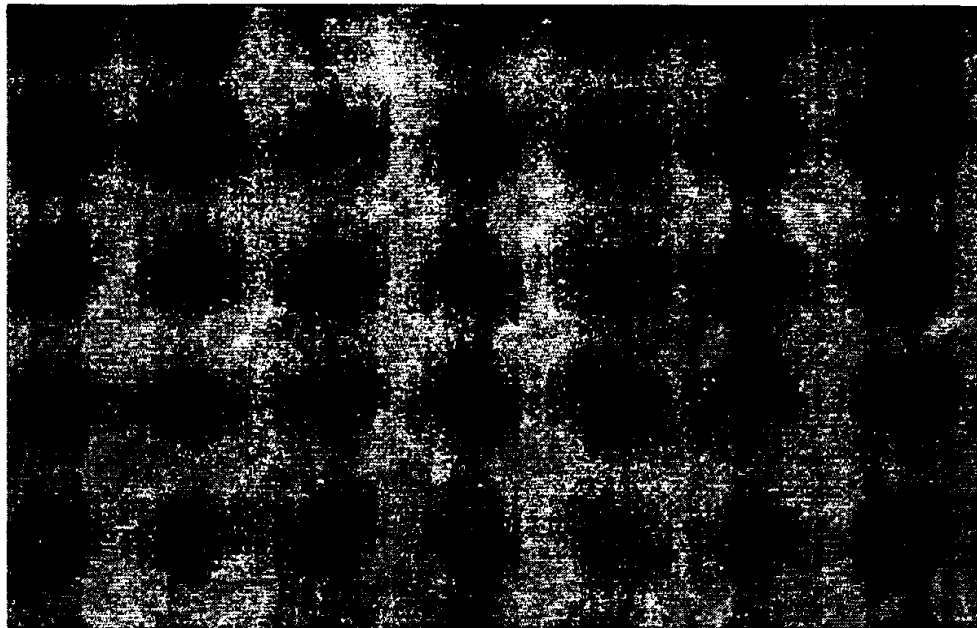
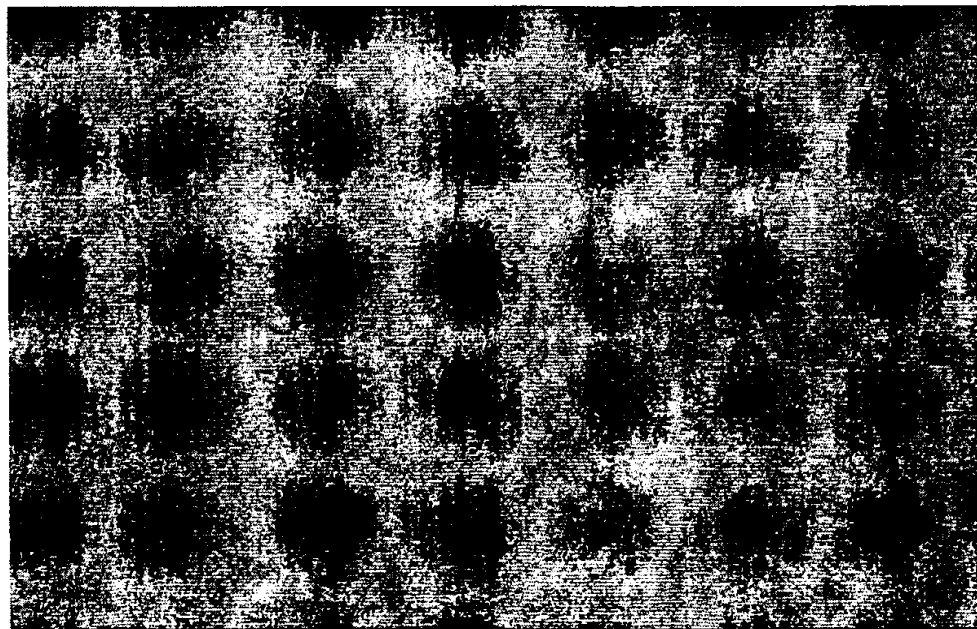


Fig. 7 (d)





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-309622, A (Hokishin Ind. Inc.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims (Family: none)	1, 4
X A	JP, 60-149623, A (Toyobo Co., Ltd.), 07 August, 1985 (07.08.85), Claims (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	JP, 4-213316, A (Nitta Corporation), 04 August, 1992 (04.08.92), Claims (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	JP, 4-8719, A (Mitsui Toatsu Chem. Inc.), 13 January, 1992 (13.01.92), Claims (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	JP, 4-351619, A (Kuraray Co., Ltd.), 07 December, 1992 (07.12.92), Claims (Family: none)	1, 4 2, 3, 5-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 November, 2000 (14.11.00)Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/48, 18/10, 18/67

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	J P, 2000-309622, A (北辰工業株式会社) 7. 11月. 2000 (07. 11. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4
X A	J P, 60-149623, A (東洋紡績株式会社) 7. 8月. 1985 (07. 08. 85) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5- 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 4-213316, A (ニッタ株式会社) 4. 8月. 1992 (04. 08. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	JP, 4-8719, A (三井東圧株式会社) 13. 1月. 1992 (13. 01. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8
X A	JP, 4-351619, A (株式会社クラレ) 7. 12月. 1992 (07. 12. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5-8